MANUALE DI CHIMICA APPLICATA ALLE ARTI ASCANIO SOBRERO

MANUALE

DI

CHIMICA APPLICATA ALLE ARTI.

MANUALE

DI

CHIMICA APPLICATA ALLE ARTI

DEL DOTT. CAV.

ASCANIO SOBRERO

Professore di Chimica applicata alle Arti nelle R. Scuole Tecniche di Torino, Professore Sostituito di Chimica Generale presso la R. Università, Socio della Regia Accademia delle Scienze, e della R. Accademia d'Agricoltura di Torino, Corrispondente dell'Accad. delle Scienze dell'Istituto di Bologna, dell'Ateneo di Venezia, della Società di Farmacia di Parigi ecc.

VOLUME II.

TORINO

CUGINI POMBA E COMP. EDITORI

1853.

PREFAZIONE

Il presente volume, che è il secondo del mio *Manuale di Chimica applicata alle Arti*, versa essenzialmente sulla parte scientifica della storia chimica dei metalli, e contiene l'esposizione e la dichiarazione di quei fatti, nei quali si rinviene la ragione della preparazione, e delle applicazioni dei corpi metallici, e dei molti e svariati loro composti.

In capo a questo volume stanno alcune *nozioni generali*, nelle quali cercai di porre in chiaro l'indole dei corpi costituenti la famiglia dei metalli, ed esposi le maniere loro più frequenti di comportarsi quando reagiscono sia coi corpi semplici e composti dei quali si tenne discorso nel primo volume, sia tra di loro medesimi. Nel compilare queste nozioni, destinate a servire d'introduzione allo studio dei singoli metalli, mi sforzai d'essere, per quanto mi era possibile, chiaro e conciso, e procurai di dirigere l'attenzione dello studioso su tali reazioni che non gli riuscissero nuove affatto, sia perchè già rammentate incidentalmente nel corso del primo volume, sia perchè riguardanti corpi dei quali la conoscenza, è per dir così, comune e volgare.

A queste nozioni generali tien dietro la storia chimica di ciascun metallo: dirò in poche parole del modo che io tenni in questa esposizione.

Fra i corpi metallici, non pochi, o non hanno ancora prestato sussidio di sorta alle arti, vuoi chimiche, vuoi meccaniche, o non ebbero che applicazioni di pochissimo valore. Altri invece tanto per se stessi, quanto per mezzo dei composti loro, soccorrono in molte e diverse maniere all'industria. Di questi, che a buon diritto possono chiamarsi *metalli utili*, tenni discorso; degli altri ho taciuto. A ciò fui condotto primieramente dalla evidente inopportunità d'inserire in quest'opera trattazioni di argomenti che agli artefici non tornassero di qualche pratica utilità; e secondariamente dal desiderio di procurare, se pur si poteva, che la mole di questo volume non eccedesse di troppo quei limiti che io gli avea in certo modo prefissi: e dico *di troppo*, perciocchè ora, a cosa finita, scorgo l'impotenza degli sforzi miei per conseguire la desiderata brevità, essendochè, nonostante lo studio che io posi nello stringere molto in poco, pure il presente volume crebbe a dimensioni non piccole, le quali da taluno verranno giudicate sconvenienti. Se non che, della forma non troppo elegante di questo volume non si dorranno certo i lettori, quando scorgano che la materia che vi si contiene porta seco il suggello dell'utilità, laddove a ragione essi ne potrebbero menar lamento, ed io con essi ne sarei dolentissimo, se una pagina vi si rinvenisse che versasse sopra argomento la cui conoscenza fosse per tornare infruttuosa, e non riflettesse qualche tecnica e più o meno rilevante applicazione della chimica alle arti (1).

(1) Credo tuttavia opportuno di annotare che spesso accennai corpi, o reazioni, che non hanno stretta relazione colla tecnologia chimica, coll'intendimento di fare avvertito il lettore de' pericoli che accompa-

La mole considerevole di questo volume mi farà, spero, scusato presso gli studiosi della chimica tecnica, ai quali, pubblicando il primo volume di questo *Manuale*, io prometteva sollecitudine nel pubblicare il secondo. Questo d'altronde non avrebbe certamente tanto indugiato a veder la luce, se le molte occupazioni, e diverse, alle quali dovetti attendere negli ultimi due scorsi anni, ed aggiungerò la mia non sempre ferma salute, non mi avessero reso impossibile di consacrare a questo lavoro tutto quel tempo che io aveva prefisso di dedicarvi. Se i miei lettori vorranno tener per buone queste ragioni, essi mi daranno un nuovo motivo di riconoscenza verso di loro, ai quali già mi professo grandemente tenuto, sia pel buon accoglimento che essi fecero al primo volume, sia pel desiderio che essi dimostrarono di aver tosto tra le mani il secondo.

Fedele al principio altra volta formolato, che se vogliousi promuovere veri e reali incrementi dell'arte chimica, d'uopo è si diffonda; tuttochè nelle sue forme più semplici, *la scienza*, io mi attenni pure in questo volume al metodo seguito nel precedente, valendomi del linguaggio scientifico, formolando la composizione dei corpi, rappresentando eziandio con formole le reazioni diverse delle quali mi era pur forza tener discorso. Il lettore vedrà tuttavia, come nella parte scientifica io mi imponessi la maggior possibile parsimonia; così di alcune teoriche, alle quali avrebbero prestato argomento non pochi corpi, o tacqui affatto, o feci solo brevissimo cenno, e spesso per via di annotazioni, quasi accontentandomi di ammonire il lettore delle questioni o delle teorie, che, interessanti per lo scienziato, trovar si potranno nei Trattati di Chimica generale.

gnano il maneggiar quelli o l'eseguir queste; di ciò mi saranno certamente obbligati coloro ai quali verrà desiderio di esercitarsi nelle chimiche manipolazioni.

Il lettore vedrà inoltre che nell'ordinare i corpi metallici, ed i loro composti non mi astrinsi a verun principio di classificazione, seguendo in ciò, più che altra considerazione, quella della facilità del passaggio da un argomento all'altro. Un ordinamento metodico d'altronde non mi sembrò nè necessario, nè utile, dacchè molti membri delle famiglie o dei gruppi, nei quali si spartiscono i corpi metallici ed i loro composti, doveano essere ommessi.

In questo volume non mancano fatti pratici e tecnici, anzi essi vi abbondano; e son quelli, i quali perchè semplici ed ovvii, poteano tosto farsi tener dietro ai dettami della scienza onde essi immediatamente derivano. Il maggior numero dei procedimenti d'estrazione dei metalli, la fabbricazione di molti composti salini, i saggi commerciali dei prodotti diversi derivanti dai metalli ecc., sono le materie intorno alle quali verserà il terzo volume; la cui intelligenza riuscirà facilissima a coloro che avranno conoscenza di ciò che si contiene nel volume che ora si pubblica.

Giunto a mezzo del cammino che io m'imposi di percorrere quando intrapresi la compilazione di questo *Manuale*, mi convinco più che mai della difficoltà di condurre a termine un lavoro di così lunga lena; e perciò, mentre mi dispongo a proseguirlo fino a perfetto compimento, io nuovamente mi raccomando ai miei lettori, perchè sempre mi sieno indulgenti, ed in considerazione del mio buon volere, e della non lieve fatica che io m'imposi, mi perdonino gli errori e le imperfezioni che essi incontreranno nella esecuzione di un disegno, che avrebbe richiesto maggior polso in chi vi si accingeva.

A. SOBRERO.

MANUALE

DI

CHIMICA APPLICATA ALLE ARTI.

PARTE SECONDA.

METALLI E LORO COMBINAZIONI.

NOZIONI GENERALI.

§. **336.** — La famiglia dei metalli, della quale ora intraprendiamo lo studio, comprende una serie di corpi semplici, i quali non meno che i metalloidi hanno gran valore, non solo per la scienza, ma altresi per le arti, alle quali essi prestano rilevantissimi sussidii.

Il numero di questi corpi è assai grande; per noi tuttavia tornerà utile il restringere i nostri studii a quelli tra essi che, o liberi o combinati, sono capaci di applicazioni, lasciando ai cultori della chimica generale l'adoperarsi intorno a quegli altri che solo interessar possono la scienza.

I corpi metallici dei quali dovremo occuparci sono:

l'Alluminio	il Cromo	il Platino
l'Antimonio	il Cobalto	il Piombo
l'Arsenico	il Ferro	il Potassio
l'Argento	il Magnesio	il Rame
il Bario	il Manganese	il Sodio
il Bismuto	il Mercurio	lo Stagno
il Cadmio	il Niccolo	lo Stronzio
il Calcio	l'Oro	lo Zinco

Di questi alcuni sono conosciuti dai secoli più remoti, quali il rame, l'oro, l'argento; altri non si scopersero che in tempi più a noi prossimi, ad esempio il potassio, il sodio. Fra i metalli alcuni

conservano ancora appo di noi i nomi che gli antichi loro apposero, quali l'oro, l'argento, il rame, il ferro ecc.: gli altri che più tardi si discopersero, presero denominazioni dipendenti per lo più dal nome delle sostanze dalle quali si ricavarono; così il potassio, il sodio, il bario, lo stronzio ecc. presero il nome dalla potassa, dalla soda, dalla barita, dalla stronziana, ossidi metallici anteriormente conosciuti, e nei quali essi stettero per lungo tempo nascosti.

Abbiamo già nelle nozioni preliminari che ponemmo in principio di questo Manuale (§. 43), discorrendo della divisione dei corpi semplici in metalloidi e metalli, dato un rapido sguardo ai caratteri di quelli e di questi. Gioverà ora che più minutamente diciamo delle proprietà che distinguono i corpi metallici, sia perchè ci facciamo un concetto dell'indole di questi, sia perchè si scorga come per le proprietà medesime cotesti corpi giovino all'industria.

§. **337. Proprietà fisiche dei metalli.** — *Solidità.* Tutti i metalli, meno il mercurio, sono solidi alla temperatura ordinaria. Il mercurio tuttavia può prendere la solidità, ma per ciò egli è mestieri abbassarne la temperatura a —40°.

Densità. Si considera come carattere distintivo dei corpi metallici il possedere una densità ragguardevole. I metalli più anticamente conosciuti, quali sono l'oro, l'argento, il ferro, il mercurio sono infatti tra i corpi semplici, che presentino maggiore densità, convien tuttavia avvertire che il potassio, il sodio, fanno eccezione alla regola generale, poichè essi sono meno densi dell'acqua.

Poniamo qui in un quadro i nomi dei principali metalli, e di contro ad essi i numeri che esprimono la loro densità (1).

Platino	20,336
Oro	19,258
Mercurio	13,548
Piombo	11,352
Argento	10,474
Bismuto	9,822
Rame	8,788
Cadmio	8,604

(1) Non è mestieri di rammentare che le densità dei corpi solidi o liquidi, si riferiscono a quella dell'acqua distillata, alla temperatura di +4,5, che è quella del suo massimo condensamento. A tal temperatura 1 cent. cub. d'acqua distillata pesa 1 gramma.

Niccolo	8,276
Cobalto	7,811
Ferro	7,207
Stagno	7,291
Zinco	6,861
Manganese	7,500
Antimonio	6,712
Cromo	5,900
Sodio	0,972
Potassio	0,865

Opacità. Tutti i corpi metallici, quando non sieno conformati in lamine di grandissima sottigliezza, si mostrano impervii ai raggi luminosi, od in altri termini sono compiutamente opachi. L' oro tuttavia in foglie sottilissime, quale è quello che si prepara dai battilori per uso degl' indoratori, è sensibilmente trasparente. La luce attraversandolo si colora in bel verde. La trasparenza dell'oro ridotto in lamine di grandissima tenuità, si può pure dimostrare nel modo seguente. In un bicchiere di vetro si versi una soluzione allungata assai di cloruro d' oro, e vi si aggiunga alquanto acido ossalico sciolto nell'acqua: l'oro verrà precipitato allo stato metallico, e sotto forma di pagliuole leggerissime che intorbideranno il liquido. Pongasi il bicchiere di contro ad una fiamma d'una candela, o ad una finestra vivamente illuminata dai raggi del sole, il liquido torbido apparirà colorato in verde azzurrognolo.

Splendore metallico. I metalli tutti posseggono quella proprietà, che in essi conosce anche il volgo, che chiamasi splendore metallico. Quando un raggio di luce cade sopra la superficie di un corpo metallico ben levigata e tersa, esso ne è riflesso, per dir così, totalmente. Egli è per ciò che luccicano i fregi d'oro e d'argento coi quali adorniamo le nostre abitazioni; egli è pure per la stessa cagione che ci serviamo di corpi metallici per farne specchi coi quali miriamo la nostra immagine o quella degli oggetti che ci circondano, o riflettiamo i raggi luminosi, dirigendoli a volontà nelle sperienze d'ottica. Ma perchè si manifesti lo splendore dei metalli, è mestieri che la loro superficie sia uniforme, liscia e tersa. Una superficie aspra, irregolare, non levigata, riflette malamente la luce: i metalli ridotti per via di procedimenti chimici allo stato di polvere tenuis-

sima si mostrano privi di splendore. Così l'oro precipitato da soluzioni molto deboli, quello che si separa dalle sue leghe col mezzo dell'acido nitrico, si presenta come una polvere bruna o nera, che non ha splendore di sorta, e solo l'acquista quando si soffreghi fra due corpi duri, che facciano aderire le une alle altre le sue particelle, e le dispongano in superficie piana. Il mercurio sommamente diviso si mostra come una polvere grigia priva affatto di splendore.

Colore. I metalli variano gli uni dagli altri pel colore; i più sono bianchi, come l'argento, il platino, il cadmio, il bismuto ecc.; chi tuttavia li osserva da vicino, e con quegli accorgimenti che i fisici consigliano, e che qui sarebbe superfluo il descrivere, non può a meno di scorgere che nella loro bianchezza alcuni nascondono una tinta determinata. Così il bianco dell'argento ha una gradazione verso il rosso; lo zinco è bianco, ma con una gradazione di azzurro d'indaco. Altri metalli sono manifestamente colorati; tali sono il rame che è rosso, l'oro che è giallo.

Non è quasi mestieri d'avvertire che i colori dei quali abbiamo or ora fatto cenno, non debbono confondersi con quelli che si sviluppano talvolta sulla superficie dei corpi metallici in seguito ad alterazioni chimiche. L'acciaio ricotto presenta, a seconda della temperatura a cui soggiacque dopo la tempera, colorazioni diverse, le quali variano dal giallo-dorato all'azzurro dell'indaco. Il bismuto, strutto per virtù del calore, nel raffreddarsi si tinge dei colori dell'iride. Siffatti colori non sono che superficiali, e dipendono dalle chimiche mutazioni, alle quali soggiacciono le accennate sostanze metalliche, quando sono sotto la doppia influenza del calore e dell' ossigeno atmosferico, e scompaiono affatto, quando colla lima o con altro mezzo meccanico si tolga la superficie colorata.

Odore. I metalli, perchè non volatili sensibilmente alla temperatura ordinaria, non sono dotati di odore proprio. Alcuni tuttavia si mostrano odorosi in circostanze speciali. Così quando si frega colla mano lo stagno anche purissimo, se ne sprigiona un odore nauseabondo, tutto proprio di questo metallo. È da credersi che questa proprietà odorosa sia una conseguenza dell'azione che esercita sopra lo stagno la materia complessa che esala dall'epidermide della mano di chi esperimenta. L'arsenico scaldato, in contatto dell'aria, si mostra dotato di odore penetrante d'aglio; ma questo ha origine dall'ossidarsi del metallo.

Sapore. Insipidi pure sono i metalli, siccome insolubili. Alcuni d'essi tuttavia, applicati alla lingua, cagionano una sensazione particolare di sapore: così il rame. È ragionevole il supporre che ciò avvenga per mutazioni chimiche che in essi producono gli umori onde la bocca è continuamente irrorata.

Durezza. Tutti i metalli, ad eccezione del mercurio, sono solidi; ma la durezza non è per essi tutti la stessa. Gli uni facilmente si lasciano comprimere anche alla temperatura ordinaria, e mostrano una consistenza analoga a quella della cera; tali sono il potassio, il sodio. Altri, già più duri, ponno tuttavia rigarsi con l'unghia; tale è il piombo: altri, come lo stagno, lo zinco resistono all'unghia, ma si rigano facilmente col ferro, il quale riga il maggior numero dei metalli, ed ha tale durezza che a lavorarlo convien ricorrere a strumenti d'acciaio.

Malleabilità. Molti tra i corpi metallici si mostrano dotati d'una proprietà singolare, per la quale la loro massa si può comprimere, allargare, ed insieme assottigliare per modo che ne risulti una lamina più o meno sottile. Pongasi una sfera di piombo sopra un'incudine, e sovr'essa si battano più colpi col martello, si vedrà mutarsi la sua forma, sicchè ne risulterà un disco terminato da un orlo arrotondato: se si moltiplicano i colpi, si giungerà a tal segno che la sfera si troverà convertita in un foglio circolare di ragguardevole sottigliezza. La proprietà, per cui alcuni metalli presentano questo fenomeno, dicesi *malleabilità*. I metalli che la posseggono, chiamansi *malleabili.*

Non tutti i metalli sono capaci di essere in tal guisa mutati nella loro forma. La malleabilità suppone una certa scorrevolezza nelle molecole dei corpi, in virtù della quale esse possono venire spostate e mutate di sito, senza tuttavia abbandonarsi e staccarsi le une dalle altre. In alcuni metalli le molecole non sono che poco scorrevoli, e sotto gli urti meccanici o resistono senza sensibilmente spostarsi, o si distaccano, per guisa che la massa che esse costituiscono si rompa risolvendosi in altre masse minori. Così l'arsenico, il bismuto, l'antimonio, sotto la percussione si frantumano. Questi metalli chiamansi *fragili.*

A ridurre in lamine i metalli usasi talvolta il martello; sopra una incudine, o sopra un altro corpo resistente, si colloca la massa metallica da laminarsi, e sovr'essa si batte à ripetuti colpi con un martello appianato. Tal altra si ricorre ad uno strumento che chiamasi il *la-*

minatoio. Questo consiste essenzialmente in due cilindri d'acciaio, dei quali si scorge la sezione nella *fig*. 239, mobili ciascuno intorno al oro asse, i quali possono più o meno avvicinarsi col mezzo di viti di pressione, di guisa che lo spazio compreso tra essi riesca maggiore o minore secondo il bisogno. Essi sono messi in movimento con una manovella, e per via di opportuni ingranaggi sono connessi per maniera, che ambidue si muovono in giro volgendosi verso la linea del loro combaciamento. Se abbiasi ad assottigliare una massa metallica, convien dapprima appianarla col martello od in altro modo qualunque, poscia assottigliarla ad uno dei suoi orli colla lima; preparata così, la si avvicina all'intervallo che è tra i due cilindri, il quale deve essere minore della sua spessezza, ma di poco, ed in esso si spinge dolcemente; si muovono quindi in giro i cilindri nel senso della via che deve percorrere la lamina per passare tra essi. Questa, ristretta fra la superficie dei cilindri, è da essi trascinata, ed obbligata a superarli; ma non può obbedire alla loro azione che prendendo quella spessezza che corrisponda esattamente alla loro distanza. Così la massa metallica trovasi in una prima operazione sensibilmente sminuita di spessezza; allora si approssimano col mezzo delle viti di pressione i cilindri, e si procede a far passare forzatamente tra essi e col medesimo artifizio la lamina ottenuta nell'operazione precedente, e così mano mano si procede finchè abbiasi ottenuto quell'assottigliamento che si desidera.

fig. 239

Perchè la lamina metallica preparata col laminatoio riesca regolare nella sua spessezza, è necessario che i cilindri si mantengano coi loro assi affatto paralleli, e che il loro parallelismo non si alteri nel muoverli l'un contro l'altro col mezzo delle viti di pressione.

La malleabilità non è eguale in tutti i metalli, e giusta i diversi gradi di questa proprietà, possono essi disporsi nella seguente serie decrescente.

1° Oro	6° Piombo
2° Argento	7° Zinco
3° Rame	8° Ferro
4° Stagno	9° Niccolo.
5° Platino	

Una lamina metallica lavorata più volte di seguito al laminatoio od al martello, si addensa e s'indurisce, talchè difficile riesce l'ulteriore suo assottigliamento: il quale tuttavia riesce facile quando alla lamina si tolga la durezza che essa ha acquistata; il che si fa scaldandola a conveniente temperatura. La quale operazione dicesi *ricuocere* il metallo. Alcuni metalli non possono laminarsi, se prima non si portano ad elevata temperatura: il ferro vuole essere scaldato a calore rosso; lo zinco non si potrebbe laminare, se prima non si scaldasse a temperatura non molto lontana da quella della sua fusione.

Duttilità. Affine alla malleabilità è la duttilità, proprietà per la quale i metalli sono capaci d'essere conformati in fili. Lo strumento che si adopera a filare i metalli chiamasi trafila o filiera. Essa è una lastra d'acciaio di tempra conveniente, in cui sono scolpiti fori di diverse dimensioni decrescenti, e proporzionate alla grossezza o meglio al diametro dei fili che si vogliono fabbricare (*fig.* 240). La forma

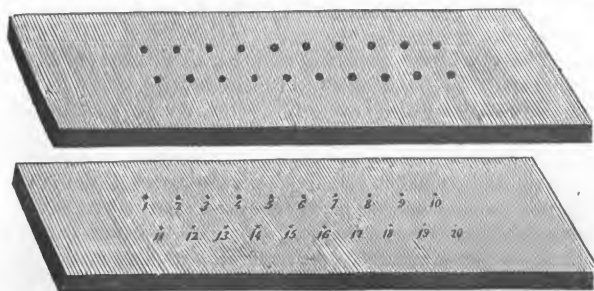



fig. 240

dei fori è quella di un cono, essi cioè sono più ampi da un lato della trafila che dal lato opposto (*fig.* 241). Per ridurre in filo una massa metallica, si comincia dal conformarla col martello o colla lima in verghetta irregolarmente cilindrica, e di diametro poco maggiore di quello del più grande tra i fori della trafila. Questa si fissa verticalmente in uno strettoio. Si assottiglia quindi uno degli estremi della verghetta metallica, e s'introduce nel

fig. 241

foro maggiore della trafila, e dalla parte dove questo ha maggiore larghezza, spingendovelo per modo che sporga di qualche linea dal lato opposto, e quivi si afferra con una tenaglia, e si trae, sia colla mano, sia con opportuno meccanismo, facendo in guisa che tutta la verghetta passi oltre alla trafila. Ciò non può aver luogo senza che la massa metallica tutta si acconci al diametro del foro; essa ne esce sotto forma di cilindro sensibilmente assottigliato, ed insieme più lungo di prima. Ciò fatto, si assottiglia colla lima uno degli estremi del cilindretto ottenuto, e s'introduce nel secondo foro più stretto del precedente, ed afferratolo colla tenaglia, si trae e si sforza a superarne l'angustia. Quivi scema nuovamente il diametro del filo, e se ne accresce più sensibilmente la lunghezza. Così mano mano operando, si giunge a tal segno che la verghetta primitiva trovasi mutata in un filo di piccol diametro e di lunghezza ragguardevole.

La duttilità dei metalli varia per ciascun d'essi, ed è in ragione della tenuità dei fili che se ne possono fabbricare. Sotto il riguardo di questa proprietà si collocano i metalli nell'ordine seguente:

1º Oro	6º Rame
2º Argento	7º Zinco
3º Platino	8º Stagno
4º Ferro	9º Piombo.
5º Niccolo	

Nel lavoro della trafila osservasi che il metallo, a misura che si assottiglia, s'indurisce, si fa rigido, e presenta sempre maggiore difficoltà ad ulteriore assottigliamento. La ragione di questo fatto sta nell'addensamento del metallo per ravvicinamento delle molecole, e nella sminuita scorrevolezza di queste. Si ridona al filo la possibilità di cedere ad ulteriore operazione, ricuocendolo, esponendolo cioè a conveniente riscaldamento.

Tenacità. Una delle proprietà dei metalli più importante per le arti meccaniche è la tenacità. Per essa i fili e le spranghe metalliche resistono alla trazione; le lastre o lamiere colle quali si fanno le caldaie a vapore, valgono a far resistenza alla pressione che sovr'esse si esercita, la quale talvolta è validissima ecc.

A misurare la tenacità di un metallo se ne prepara un filo di 2 millimetri di diametro; se ne fissa uno degli estremi ad un sostegno, all'altro estremo gli si unisce un piattello che si carica di pesi sempre

crescenti finchè il filo si rompa. La tenacità è tanto maggiore quanto maggiore è il peso necessario per ottenere la lacerazione. Ecco i risultamenti di sperienze istituite in tal modo sopra un piccol numero di metalli.

Un filo di ferro di 2 mill. si rompe da chil.		249,159
» di rame	»	137,399
» di platino	»	124,000
» d'argento	»	85,062
» d'oro	»	68,216
» di stagno	»	24,200
» di zinco	»	12,710

La tenacità è adunque massima nel ferro, e decresce nei successivi metalli, finchè pochissima si rinviene nello zinco.

Abbiamo detto che i metalli si addensano, sia che si lavorino al laminatoio, sia che si conformino in fili. I seguenti numeri porranno in evidenza questo fatto.

Platino	Densità	20,336
» in fili	»	21,041
» in lamine	»	22,069
Orò fuso	»	19,258
» lavorato al martello . . .	»	19,361
Rame fuso	»	8,788
» in fili	»	8,878
Ferro fuso	»	7,207
» in barre	»	7,787

Elasticità. I metalli duri ed insieme tenaci hanno altresì in grado sensibile la proprietà dell'elasticità. Entro certi limiti un filo di ferro si può piegare, e quindi abbandonato a sè ritorna alla sua prima direzione; tirato nel senso della sua lunghezza, si allunga e cede, e quando cessi la trazione riprende sensibilmente la sua primitiva lunghezza; e finalmente i fili metallici possono più o meno torcersi e ricondursi al loro stato di prima, quando cessi la forza di torsione. Le corde metalliche degli strumenti musicali vibrano se pizzicate o percosse, in grazia della loro elasticità; perchè elastiche si piegano e risaltano le molle dei nostri veicoli, e quelle che fanno parte di molti ingegnosi meccanismi, quali sono gli orologi a bilanciere, le armoni-

che ecc.; vibrano e risuonano per la loro elasticità le campane, gli strumenti musicali ecc.

Dilatabilità. Tutti i corpi metallici sono dilatabili dal calore: egli è facile il convincersi di questa proprietà dei metalli con semplici sperimenti.

Si abbia una sfera metallica ed un anello, di diametro eguale al suo, e perciò capace di ammetterla a giusto fregamento; si scaldi la sfera sovra una fiamma di lampada a spirito, e si presenti quindi all'anello, e si vedrà che essa non ne verrà più ricevuta, nè potrà penetrarvi che quando siasi ricondotta alla primitiva sua temperatura. Si tenda tra due punti fissi un filo metallico sonoro, e si faccia vibrare in guisa, che chiaro ne emerga il suono: poscia si scaldi quel filo senza rimuoverlo dall'apparecchio, e tostochè se ne sia elevata la temperatura, si faccia vibrare nuovamente: il suono che esso darà in questo secondo sperimento sarà più grave del primo, il quale potrà nuovamente ottenersi quando il filo sia ricondotto alla primitiva temperatura pel successivo spontaneo raffreddamento.

Senza entrare in minuti particolari intorno alla dilatabilità dei diversi metalli, ed al modo col quale essa si misura, basterà qui il rammentare, che nella costruzione dei forni e di altri apparecchi industriali, i quali debbono servire ad operazioni da eseguirsi mediante elevate temperature, debbesi aver riguardo al dilatamento a cui soggiacciono le parti loro metalliche, e dare a queste spazio sufficiente, se pur vuolsi che l'integrità degli apparecchi non venga a soffrirne.

Conducibilità pel calore. I corpi metallici sono buoni conduttori del calore. La loro massa prontamente partecipa del riscaldamento che si produca in uno dei suoi punti. Prendasi tra le dita l'estremo di una spranghetta d'argento o di rame lunga di qualche centimetro e del diametro di 2 o 3 millimetri, e se ne introduca l'altro estremo entro la fiamma d'una lampada a spirito; dopo breve tempo il calore avrà talmente compenetrata tutta la massa della spranghetta, che darà segni sensibili di sè all'estremo che sta afferrato dalle dita, e la sensazione di caldo che queste proveranno sarà ben presto insoffribile. L'esperienza ha suggerito agli artefici di munire di manichi di legno le tenaglie metalliche colle quali si afferrano o masse di metalli infuocate, o crogiuoli contenenti metalli strutti per forza di calore. Mille altri fatti usuali e volgari potrebbero allegarsi a comprova del potere conducente dei metalli pel calore.

Ma non tutti i metalli sono compenetrati dal calore con eguale facilità. Secondo le sperienze di Desprez i principali metalli si dispongono nel seguente ordine di conducibilità decrescente. I numeri che nel quadro che qui poniamo affettano ciascun metallo, non esprimono quantità assolute, ma solo la ragione della conducibilità degli uni rispetto agli altri.

Oro	1000
Platino	981
Argento	973
Rame	898
Ferro	374
Zinco	363
Stagno	303
Piombo	180

Conducibilità per l'elettrico. Come il calore, così l'elettricità trova nei metalli corpi che la conducono con grande facilità. Egli è sopra masse metalliche che noi accumuliamo l'elettricità sviluppata per fregamento dal disco della macchina elettrica; e se vogliamo che l'elettricità si diffonda dal conduttore al suolo, facciam sì che quello comunichi con questo per via d'una catena di metallo. I corpi metallici sovrastanti agli edifizi sono più che altri facilmente colpiti dal fulmine. A chiudere il circolo d'una pila non ci serviamo che di fili metallici; con questi nel telegrafo elettrico trasmettiamo i nostri pensieri colla velocità del lampo a distanze grandissime.

Ma i metalli non sono poi egualmente buoni conduttori del fluido elettrico. Becquerel ha ordinati alcuni tra i principali metalli, in ragione del loro potere di condurre l'elettricità: prendendo per termine di paragone il rame, che è il metallo che meglio si presta a tale ufficio, e dando il valore 10000 alla sua conducibilità, si ha la serie seguente:

Rame	10000
Oro	9360
Argento	7360
Zinco	2850
Platino	1880
Ferro	1580
Stagno	1550

Piombo	830
Mercurio	345
Potassio	133

Proprietà magnetica. Egli è tra i corpi metallici che incontriamo quelli sui quali il fluido magnetico esercita la maggiore influenza. Il ferro ed il niccolo, alla temperatura ordinaria, sono suscettibili d'essere attratti dalla calamita, e diventano, sotto l'influenza di questa, altrettanti magneti temporarii. Altri metalli, quali sono il manganese, il cromo, il cobalto, non si fanno sensibili all'azione della calamita che quando sono portati a temperatura alquanto elevata. È noto che il ferro, quando è combinato con una piccola quantità di carbonio, allo stato di acciaio, non solo è attratto dalla calamita, ma assoggettato ad influenze elettriche o magnetiche, si converte in magnete permanente, nel quale si distinguono i due poli dotati di virtù magnetiche distinte. Le proprietà magnetiche del ferro si mostrano ancora in alcuni suoi composti, quali sono alcuni suoi ossidi e solfuri. La calamita naturale è appunto un ossido di ferro di speciale composizione, di cui parleremo a suo tempo.

Fusibilità. I metalli tutti, meno il mercurio, sono solidi alla temperatura ordinaria. Essi sono tuttavia capaci di mutare di stato, e farsi liquidi, quando vengano a soggiacere a conveniente scaldamento. Egli è appunto in grazia della loro fusibilità che i metalli si prestano ai lavori di getto, che tanta parte hanno nella costruzione dei meccanismi dei quali si vale l'industria, e dei quali ci serviamo ad ornare le nostre abitazioni e le nostre città, e ad eternare la memoria di fatti gloriosi o di uomini illustri. La perfetta liquidità, che acquistano i metalli per una compiuta liquefazione, fa sì che introdotti ancora liquidi entro gli stampi, ne riempiscono i più piccoli anfratti, ne ricevono i minimi rilievi, dei quali essi conservano poi le impronte dopo il raffreddamento.

La temperatura che si richiede per portare un metallo alla liquidità, chiamasi il suo punto di fusione. Questo, diverso pei diversi metalli, potè essere determinato con esattezza per alcuni tra essi, per altri si ottennero numeri approssimativi che pure bastano nell'industria. Ecco i principali metalli disposti nella scala crescente della loro fusibilità secondo Pouillet.

Metallo.	Temperatura della fusione in gradi centigr.
Ferro dolce	+1500
Oro	1250
Rame	1092
Argento	1000
Antimonio	432
Zinco	423
Piombo	334
Cadmio	360
Bismuto	270
Stagno	235
Sodio	90
Potassio	58

Il platino, e con esso alcuni altri metalli, non si porta a liquidità colle temperature che noi possiamo ottenere nei forni anche i più potenti dei quali dispone l' arte metallurgica; esso tuttavia si liquefa compiutamente nella fiamma del cannello a gas idrogeno ed ossigeno, e struggesi pure quando viene attraversato da una corrente potente di elettricità voltaica.

Molti tra i metalli, prima di struggersi compiutamente per virtù del calore, si rammolliscono, e diventano più malleabili e duttili che non sono alla temperatura ordinaria. Ne abbiamo un luminoso esempio nel ferro, il quale, scaldato a rosso vivo, diventa pastoso, cedevole al martello, facile a stendersi in lamiera al laminatoio. Il piombo, a temperatura poco lontana da quella della sua fusione, diventa molle come la pasta. Egli è in questo stato di mollezza che molti tra i metalli si prestano all' operazione che consiste nel riunire due o più masse del metallo stesso in una sola. Così due spranghe di ferro scaldate a rosso bianco, e rese così molli e cedevoli, applicate l'una sopra l'altra, e portate sopra un' incudine, battute quindi dal martello o dal maglio, si saldano l'una coll'altra, e vengono a formare una massa unica. Egli è per tal guisa che il platino sommamente diviso, quale si trova nel platino spugnoso, scaldato a rosso bianco, e fortemente battuto, si consolida e prende quella coerenza di parti per cui esso si presta al lavoro della trafila e del laminatoio.

Volatilità. Una conveniente elevazione di temperatura converte i corpi metallici in vapori; in generale richiedesi per ottenere questa loro mutazione di stato una forza di calore assai ragguardevole; alcuni tuttavia fanno eccezione alla regola: tali sono il potassio, il sodio, i quali si volatilizzano a calore rosso; lo zinco distilla a calore rosso vivo; l'arsenico, l'antimonio essi pure si sublimano a non molto elevate temperature. Anche l'oro e l'argento sono sensibilmente volatili, siccome il dimostrano le analisi dei prodotti che si raccolgono nei cammini dei forni nei quali questi metalli si lavorano.

Il mercurio bolle a $+360°$. Esso si volatilizza sensibilmente anche alla temperatura ordinaria: una lamina d'oro che si tenga per lungo tempo collocata sopra un vaso contenente mercurio, ed a certa distanza da questo liquido, s'imbianca dal vapore mercuriale che sovr'essa si fissa.

Sovra la volatilità di alcuni metalli si fondano procedimenti coi quali essi o si preparano o si purificano.

Forma cristallina. I metalli fusi, abbandonati al raffreddamento, si solidificano. Egli è in questo passaggio dalla liquidità alla solidità che in essi si generano poliedri regolari, ossia cristalli. La cristallizzazione dei metalli non è cosa che per tutti si possa ottenere con eguale facilità. In molti solo si spiega dopo la solidificazione una struttura cristallina confusa: in altri possiamo per via di procedimenti semplici determinare la formazione di cristalli regolari ed isolati.

In un crogiuolo si porti a liquidità del bismuto ben puro: tolto il crogiuolo dal fuoco, lo si lasci a raffreddamento lento: dopo un certo tempo la superficie libera del metallo si troverà coperta da una crosta soda: allora con una punta metallica si faccia in questa un'apertura alquanto ampia, ed inclinato il crogiuolo sopra un altro recipiente, si decanti in questo rapidamente quanto rimane ancora di metallo liquido: si troverà, dopo quest'operazione, la superficie interna del crogiuolo tappezzata da una congerie di cristalli cubici regolarissimi, sovrapposti gli uni agli altri a modo di scala. Il volume e la bellezza di questi è in ragione della quantità del bismuto su cui si operò, e della lentezza del raffreddamento. Il piombo fuso ed abbandonato a lento raffreddamento, si riempie di piccoli cristallini. Lo stagno, l'antimonio, lo zinco mostrano alla frattura evidente la loro struttura cristallina.

La natura ci mostra bene spesso nel regno minerale i metalli cristallizzati, quali ad esempio il rame, l'argento, l'oro.

I metalli volatilizzati prendono essi pure sovente la forma cristallina, quando il loro vapore si solidifica per raffreddamento. Egli è per tal guisa che l'arsenico si conforma in cristalli quando si sublima.

La cristallizzazione dei metalli è indizio che si consulta ogniqualvolta si deve giudicare della loro purezza. Il bismuto che contenga stagno od antimonio non può ottenersi in cristalli regolari. Lo stagno che sia impuro per alquanto piombo, non mostra più una frattura che accenni alla sua struttura cristallina.

La struttura cristallina dei metalli o si distrugge, o si cancella in parte pel martellamento o per la laminazione. Così nel piombo laminato non si mostra più indizio di cristalli: lo zinco laminato mostra una struttura granosa, non lamellare. Da ciò si spiegano molte di quelle mutazioni di proprietà fisiche alle quali vanno soggetti i metalli quando si sottopongono ad azioni meccaniche, le quali danno alle loro molecole una posizione diversa da quella cui esse tendono a prendere naturalmente. Se non che questa disposizione alla cristallizzazione spesso si dimostra talmente potente, da vincere gli sforzi dell'uomo; il ferro in barre, in cui si cancellò, per così dire, ogni traccia di cristallizzazione, ed in cui si sviluppò la tenacità per via della fucinazione, ripiglia lentamente la sua struttura primitiva, e si fa fragile: la sua frattura allora si mostra lamellare: nè perciò è mestieri che esso venga portato a fusione; i chiodi di ferro dolce infitti nei muri, i cerchi che involgono i forni metallurgici, le caldaie a vapore fatte di lamiera di ferro, gli assi delle ruote dei veicoli, mostrano bene spesso questa mutazione di struttura, a cui sembrano essere favorevoli le scosse e vibrazioni prodotte da azioni meccaniche, e le alternative di temperatura tuttochè comprese entro limiti non molto remoti.

Le forme cristalline dei metalli appartengono quasi tutte al sistema regolare: essi sono l'ottaedro regolare ed il cubo. Poche sono le eccezioni.

§. 338. **Proprietà chimiche dei metalli.** — Le proprietà chimiche dei metalli ci rappresentano la loro attitudine a reagire con gli altri corpi coi quali essi possono trovarsi in contatto, sieno questi semplici o composti. Crediamo opportuno di trattare ora di questo ar-

gomento in modo generico: dei particolari relativi ai singoli metalli diremo più minutamente nella storia di ciascuno di questi corpi.

§. **339. Metalli ed ossigeno.** — Il modo col quale i metalli si comportano coll'ossigeno, è di tanta importanza nelle arti, che non dubitiamo di prendere da esso le mosse nell'esposizione delle proprietà chimiche di questi corpi.

Tutti i metalli sono capaci di contrarre combinazione coll' ossigeno. Ma la loro affinità per questo metalloide non è eguale per tutti; il che risulta evidente a chi considera la maggiore o minore facilità colla quale si giunge a combinarli con esso, e la diversa stabilità dei composti che ne risultano.

Alcuni metalli si uniscono all'ossigeno con sorprendente agevolezza, pel solo trovarsi a contatto con esso, ed in qualunque siasi condizione quanto alla temperatura; altri non sono capaci di combinarvisi che per vie indirette, e mostrano verso di esso una manifesta indifferenza. Il potassio, il sodio sono i metalli i più propensi all'ossidazione: anche a bassa temperatura venuti a contatto con l'ossigeno vi si uniscono, e se la temperatura è alquanto elevata, la loro ossidazione è accompagnata da fenomeni di combustione; ond'è che a conservarli è mestieri tenerli immersi in liquidi che li proteggano dall' aria, ed è indispensabile che questi liquidi stessi non contengano ossigeno tra gli elementi che li compongono. Tale è la nafta o petrolio, in cui si conservano sempre immersi il potassio, il sodio. L' oro, per l' incontro, il platino, l'argento (1), non mostrano affinità per l'ossigeno, nè alla temperatura ordinaria, nè a temperature elevate; talchè i loro ossidi non possono procurarsi che per via di particolari accorgimenti, dei quali diremo in appresso.

Oltracciò, i metalli facilmente ossidabili, generano ossidi i quali resistono a temperature elevate senza decomporsi: così la potassa e la soda scaldate a temperature elevatissime non soffrono alterazione veruna nella loro composizione; che anzi calcinate in contatto coll'ossigeno, assorbono ancora nuova quantità di questo metalloide, e si convertono in ossidi d'ordine superiore. Gli ossidi, per

(1) L'argento assorbe l'ossigeno quando è fuso, e tenuto in tale stato in contatto dell'aria, ma non si converte tuttavia in ossido; esso perde l'ossigeno assorbito quando si raffredda, o quando vi si unisce dell'oro in fusione.

l'incontro, d'oro, di platino, si mostrano instabili, e per poco che si scaldino, si risolvono nei loro componenti, il metallo e l'ossigeno.

Gli antichi chiamarono *nobili* quei metalli i quali non si ossidano direttamente a qualunque siasi temperatura, e dissero gli altri metalli *non nobili*.

La diversa tendenza dei metalli a combinarsi con l'ossigeno si mostra eziandio allorquando essi si pongono in contatto con un composto ossigenato. La maggiore o minore facilità colla quale essi ne tolgono l'ossigeno ponendone in libertà il componente elettro-positivo, svela la loro maggiore o minore ossidabilità. L'acqua è il composto ossigenato che a tal uopo trascelsero i chimici.

Ponendo a contatto coll'acqua i differenti metalli, non duriamo fatica a conoscere che alcuni sono capaci di decomporla a qualunque temperatura, anche allo zero, quali sono il potassio, il sodio. Altri esigono una più o meno elevata temperatura per appropriarsi l'ossigeno dell'acqua, quali sono il ferro, il niccolo, il cobalto. Altri, tuttochè la temperatura a cui soggiacciono sia molto elevata, e l'acqua venga a contatto con essi allo stato di vapore, non la decompongono tuttavia che con somma difficoltà ed incompiutamente; tali sono il rame, il piombo: e finalmente ve ne sono alcuni, i quali non hanno potere veruno sull'acqua a qualunque temperatura l'incontrino, quali sono il platino (1), l'oro, l'argento. Queste diverse maniere di comportarsi dei metalli coll'ossigeno libero e coll'acqua, hanno una grande importanza per chi si applica allo studio della chimica industriale, e la loro conoscenza guida alla spiegazione di molti fenomeni che i corpi metallici presentano nell'esercizio delle arti.

L'ossidazione diretta dei metalli talvolta procede lenta e quasi inavvertita, tal altra si mostra coi fenomeni i più vivi di una pronta ed energica combustione. Il ferro scaldato a calore rosso nascente in contatto dell'aria, si copre di una patina nera d'ossido, ma la sua ossidazione non è accompagnata da combustione. Per l'incontro un filo sottile di ferro scaldato a roventezza, ed immerso nel gas ossigeno, vi brucia scintillando vivamente, e con tal produzione di

(1) Il platino presenta il fatto singolare che allorquando si porta ad elevatissima temperatura, decompone l'acqua: ma esso non si combina con l'ossigeno, ed i due componenti dell'acqua si svolgono intorno ad esso nelle esatte proporzioni, nelle quali essi formano l'acqua. In egual modo si comporta l'argento.

calore, che l'ossido generato si fonde. Adunque, l'essere l'ossidazione di un metallo accompagnata o no da fenomeni di combustione, dipende non soltanto dall'indole di ciascun metallo, ma altresì dalle circostanze nelle quali essa si compie. Rapidità d'ossidazione, piccol volume delle masse metalliche, temperatura iniziale dell'ossigeno e del metallo convenientemente elevata, sono appunto le circostanze che rendono facile la combustione.

La combinazione dei metalli con l'ossigeno si rende molto agevole dalla presenza del vapore acquoso. Ella è cosa conosciuta che il ferro lavorato conserva la sua superficie monda e tersa, quando si conservi in un'atmosfera da cui siasi allontanata compiutamente ogni traccia di vapore acquoso: per l'incontro esso prontamente s'irrugginisce (si ossida) quando soggiorni in luogo umido. Pare che il vapore acquoso che si condensa e si depone sulla superficie del ferro, vi trasporti l'ossigeno che, come già dicemmo, è solubile nell'acqua, e lo disponga a facilmente combinarsi col ferro. Molti altri metalli presentano lo stesso fenomeno, la loro ossidazione all'aria non si fa che in presenza del vapore acquoso.

Nel combinarsi coll'ossigeno i metalli fanno le parti di componenti elettro-positivi, l'ossigeno opera come corpo eminentemente elettro-negativo. Benchè tutti i metalli sieno dotati verso l'ossigeno di potere elettro-positivo, essi nol sono tuttavia al medesimo grado, ma gli uni più, gli altri meno. Da questa differenza si può dedurre la ragione per cui alcuni metalli prontissimi sieno all'ossidazione, altri lenti e restìi. I fisici sperimentando sopra questi corpi giunsero a disporli in una serie, nella quale essi si seguono gli uni gli altri nell'ordine dei loro poteri elettrici. Crediamo utile di porre qui il quadro di tale ordinamento.

QUADRO *dei metalli nell' ordine decrescente del potere loro elettrico-positivo.*

1º Potassio	8º Manganese
2º Sodio	9º Zinco
3º Bario	10º Ferro
4º Stronzio	11º Niccolo
5º Calcio	12º Cobalto
6º Magnesio	13º Cadmio
7º Alluminio	14º Piombo

15° Stagno	20° Oro
16° Rame	21° Platino
17° Bismuto	22° Antimonio
18° Mercurio	23° Cromo
19° Argento	24° Arsenico.

Se si osserva l'ordine nel quale si trovano collocati questi metalli, si vedrà che in generale tanto maggiore è la loro ossidabilità, quanto più si approssimano al potassio che è il metallo più elettro-positivo, e per l'incontro tanto meno essi si mostrano proclivi ad ossidarsi quanto più se ne allontanano.

Merita qui speciale menzione la notevole influenza che esercitar può sul potere elettrico d'un metallo lo sviluppamenlo dell'elettricità voltaica.

Abbiamo detto tenendo discorso dell'acqua (§. 53) che quando si conduce per entro a questa la corrente voltaica col mezzo di due fili di platino, si ottengono separati i suoi due elementi, l'ossigeno al conduttore positivo della pila, e l'idrogeno al negativo. Se a vece di fili di platino ci serviamo di fili di rame o di ferro, osserviamo tosto, che mentre l'idrogeno si sviluppa abbondantemente sul polo negativo, nullo o quasi nullo riesce lo svolgimento dell' ossigeno sul filo del polo positivo, il quale si combina con questo elemento dell'acqua, e si converte in ossido. Lo stato elettrico ha qui una manifesta influenza nell'esaltare l'affinità del metallo per l'ossigeno.

Egli è noto che lo zinco, il ferro, alla temperatura ordinaria non decompongono l'acqua. Essi non sono dotati di sufficiente potere elettro-positivo per togliere all'acqua l'ossigeno, e sprigionarne l'idrogeno, siccome farebbero il potassio, il sodio. Ma se nell'acqua si instilla alquanto acido solforico, vedrassi tosto attivarsi uno sprigionamento d'idrogeno sul ferro o sullo zinco, ed ossidarsi il metallo combinandosi coll'acido solforico. La spiegazione di questo fatto sta in ciò che quando l'acido solforico allungato con acqua viene in contatto collo zinco o col ferro, lo rende più elettro-positivo che esso non è naturalmente, onde la sua tendenza a combinarsi coll'ossigeno si accresce a tal segno, da vincere la forte affinità che lega l'idrogeno e l'ossigeno nell'acqua. Vedremo nel progresso dello studio dei corpi metallici molti fatti congeneri, e molte applicazioni di questi principii.

Ad ossidare i corpi metallici ricorriamo bene spesso all'azione di quegli acidi i quali, ricchi d'ossigeno, sono capaci di cederne una parte al metallo con cui reagiscono. L'acido nitrico e l'acido solforico sono quelli che meglio si acconciano a tale scopo. L'acido nitrico reagendo sui diversi metalli, cede loro una parte del suo ossigeno, e si converte in composti meno ossigenati dell'azoto, cioè acido iponitrico o nitroso, o biossido d'azoto. Gli ossidi generati, talvolta contraggono combinazione coll'acido non decomposto formando nitrati; così avviene col rame, col ferro, coll'argento ecc.: talvolta eziandio restano liberi in seno all'acido impiegato anche in grande eccedenza; tale è il caso che si avvera quando si fa reagire acido nitrico sui metalli stagno, antimonio.

L'acido solforico concentrato operando su parecchi metalli, e col concorso del calore si decompone, cede loro del suo ossigeno, e si muta in acido solforoso: l'ossido generatosi si muta in solfato: così se facciamo reagire acido solforico concentrato sul mercurio o sul rame, aiutando la reazione mercè il calore, vedremo svilupparsi acido solforoso dal miscuglio, e convertirsi il mercurio ed il rame in ossido, ed in solfato di questo.

Spesso per determinare l'ossidazione d'un metallo ricorriamo per via secca all'azione ossidante dei nitrati, e specialmente del nitrato di potassa, sali che sotto l'azione del calore cedono facilmente il loro ossigeno. Ridotto il metallo in polvere sottile si mesce col nitrato, quindi il miscuglio si scalda fino a fusione. Si prestano in particolar modo a questa maniera di ossidazione i metalli che hanno tendenza ad acidificarsi, quali sono il cromo, l'antimonio, l'arsenico, il manganese. Il risultamento della reazione è per lo più una combinazione dell'acido metallico colla potassa.

Ad ottenere gli ossidi metallici isolati, oltre all'ossidazione diretta per mezzo dell'ossigeno o dell'aria, noi ricorriamo spesso alla decomposizione dei sali nei quali essi fanno le parti di corpi basici. Se ad una soluzione di solfato di protossido di ferro aggiungiamo una soluzione di potassa caustica, ne precipitiamo immediatamente protossido di ferro. Se operiamo sopra una soluzione di solfato d'ossido di rame, ne precipitiamo l'ossido di rame.

§. **340**. Secondo la diversa maniera colla quale gli ossidi metallici si ottennero, ora essi sono puri, ora sono in combinazione coll'acqua. Ottenuti per via secca a temperatura elevata per la combinazione del

metallo con l'ossigeno, allontanata la presenza del vapore acquoso o dell'acqua liquida, gli ossidi sono anidri. Se poi il metallo si ossidò per decomposizione dell'acqua, od in presenza di questa, o se si ossidò per via umida coll'azione di un acido, l'ossido risulta per lo più combinato coll'acqua od allo stato di idrato. Così il potassio bruciato nell' ossigeno secco genera potassa anidra : il medesimo potassio tuffato nell'acqua si ossida tosto decomponendone una parte e combinandosi quindi con una quantità determinata di questo liquido, costituendosi in idrato. Il ferro ardendo nel gas ossigeno secco fornisce un ossido anidro : ossidato lentamente in contatto dell' aria umida si converte in sesquiossido idratato. Combinati coll' acqua sono pure gli ossidi che si precipitano dalle soluzioni saline per via di decomposizioni operate in seno all' acqua sciogliente. Così dal solfato d'ossido di rame la potassa precipita l'ossido sotto forma di un precipitato leggero di colore verde pallido che è l'idrato di ossido di rame: dalla soluzione di solfato di sesquiossido di ferro la medesima potassa precipita il sesquiossido idratato, d'aspetto fiocсoso e di color giallo-bruno.

L'affinità degli ossidi metallici per l'acqua che li costituisce in idrati talvolta è debolissima, talvolta è grande assai. Alcuni ossidi anidri posti a contatto coll'acqua, le si uniscono con molta prontezza; la loro idratazione è accompagnata da sprigionamento di calore, il quale può essere tale da generare l'incandescenza della materia. Così la potassa, la soda anidre si scaldano fortemente quando si immergono nell' acqua. La calce bagnata con acqua si rigonfia e si sfiorisce, e si riscalda a segno da diventare luminosa nell'oscurità, e determinare l'esplosione della polvere da fucile. Simili fenomeni presenta la barita.

Convien dire tuttavia che il maggior numero degli ossidi, quando si ottennero anidri, non conservano più che debolissima affinità per l'acqua. Così il sesquiossido di ferro, l'allumina, l'ossido di rame anidri ecc., non si idratano punto quand'anche stiano lungo tempo in contatto coll'acqua.

La maggiore o minore affinità degli ossidi metallici per l'acqua si dimostra altresì dalla maggiore o minore facilità colla quale i loro idrati si decompongono pel calore. Tenacissima è la combinazione degli ossidi di potassio, di sodio con l'acqua, a tal che i loro idrati si possono fondere a calore rovente senza che punto essi cedano del-

l'acqua loro. A calore rosso si decompongono gli idrati di calce, di magnesia, di allumina e di molti altri ossidi. Basta poi la temperatura dell'acqua bollente a decomporre l'idrato d'ossido di rame il quale, di recente precipitato, è di colore verde pallido, e tale si conserva a bassa temperatura, ma si annerisce per separazione della sua acqua d'idratazione tostochè il liquido, in seno a cui trovasi precipitato, si porta alla temperatura di + 100°, esempio questo di grande instabilità di un idrato, ed esempio altresì della grande differenza che presenta il medesimo ossido nei suoi caratteri, secondochè è anidro od idratato; la qual differenza si mostra distintissima per molti altri ossidi, come per l'ossido di piombo o litargirio, il quale è bianco se idratato, rosso-giallo se anidro; e pel biossido di mercurio, che è giallo se idratato, rosso vivo se anidro.

§. **341**. Gli ossidi metallici, ottenuti per diretta ossidazione dei metalli, o per mezzo della precipitazione dai loro sali, ci si mostrano per lo più privi di forma, ossia *amorfi*. Essi si presentano ora in massa compatta, ora in istato di polvere più o meno sottile, in cui vanamente si cercherebbe traccia di cristallizzazione.

La natura tuttavia ci mostra in molte circostanze ossidi metallici cristallizzati con elegantissime forme; così ad esempio essa ci fornisce bellissimi cristalli di ossido di ferro magnetico, di sesquiossido di ferro ecc., e l'arte può altresì ottenere cristallizzazioni d'ossidi metallici, talvolta per via umida, talaltra per via secca.

Sciolgasi barita caustica entro acqua bollente: la soluzione satura si abbandoni a lento raffreddamento, e se ne otterranno cristalli prismatici esagonali di barita idratata (BaO, 10HO). Medesimamente si possono ottenere in cristalli gli idrati di potassa (KO, 5HO), di allumina (Al^2O^3, 3HO) ecc.

Alcuni ossidi metallici anidri, fusi per virtù del calore, e quindi abbandonati al raffreddamento, prendono struttura cristallina solidificandosi. Esempio ne sia il protossido di piombo o litargirio, il quale si rappiglia in una massa fragile in cui si distingue un'agglomerazione di cristalli lamellari.

Talvolta si ottengono ossidi metallici cristallizzati tenendoli per lungo tempo immersi entro una massa di una materia fusa, tuttochè questa non eserciti sovr'essi azione chimica veruna. Facciasi un miscuglio di sale marino 1 parte, e solfato di protossido di ferro 3 parti, e posto in un crogiuolo si sottoponga all'azione di temperatura ele-

vata : il calore decomporrà il solfato di protossido per guisa che ne rimarrà per residuo sesquiossido di ferro: contemporaneamente la massa salina entrerà in fusione. Terminata la decomposizione, si lasci la massa fusa in riposo a spontaneo consolidamento: la massa fredda, lisciviata opportunamente con acqua, lascierà per residuo il sesquiossido di ferro cristallizzato in pagliuole brillanti di colore rosso-violaceo, simili al sesquiossido di ferro cristallizzato che talvolta s'incontra in natura, specialmente nei crateri dei vulcani : il sesquiossido di ferro così modificato ha una ragguardevole durezza. Con procedimenti simili al descritto si possono ottenere molti altri ossidi sotto forma cristallina.

Ossidi metallici cristallizzati si possono pure ottenere per via di decomposizione lenta dei sali metallici, operata da deboli e continuate correnti galvaniche. In un tubo di vetro chiuso ad uno de'suoi estremi s'introduca biossido di rame, sovr'esso si versi soluzione di nitrato di biossido di rame, poi nella soluzione si introduca una lamina di rame metallico ben tersa, la quale si appoggi sul biossido che sta in fondo del tubo : chiuso l'orificio di questo con un buon turacciolo, lo si lasci in riposo: al termine di alcuni giorni si troverà la parte superiore della lastra che è bagnata dalla soluzione di nitrato di biossido di rame, ricoperta di numerosi cristallini di protossido di rame.

§. **342**. In generale i corpi metallici sono suscettibili di combinarsi in molte proporzioni coll'ossigeno e formare una serie di composti, diversi fra loro pel solo fatto della maggiore o minore ricchezza in ossigeno. Siano ad esempio il piombo, il ferro, il manganese.

L'indole chimica degli ossidi metallici è varia assai, ond'è che i chimici ora sogliono partirli in 4 categorie, delle quali converrà qui far breve cenno.

La 1a categoria comprende gli ossidi *basici;* corpi capaci di combinarsi con gli acidi e formare nuovi composti che chiamansi *sali*, nei quali più o meno interamente scompaiono i caratteri loro e quelli dell'acido con cui si combinarono. Tali sono la potassa, la soda, l'allumina, il protossido di ferro, il protossido di piombo ecc. Tra questi si annoverano alcuni, i quali hanno proprietà basiche eminenti, od in altri termini, sono capaci di saturare gli acidi anche i più energici, facendone scomparire le proprietà nei composti che ne ri-

sultano, i quali sono generalmente *neutri*. Questi ossidi sono solubili nell'acqua, e le loro soluzioni hanno la proprietà di colorare in rosso bruno la tintura di carcuma, di inverdire il colore delle viole, e di ricondurre alla tinta azzurra la materia colorante del tornasole stata arrossata dagli acidi. Cosiffatti ossidi prendono il nome generico d'*alcali*. Ne abbiamo esempi nella potassa, nella soda.

A questo gruppo d'ossidi si accostano alcuni, i quali non differiscono da essi che per la minore loro solubilità, e perchè frequenti più che i precedenti si incontrano nella crosta del nostro globo. Tali sono la barita, la stronziana, la calce, le quali da alcuni si assimilano agli alcali, da altri si denominano specialmente *terre alcaline*.

La 2ª categoria comprende quegli ossidi, i quali sono capaci di combinarsi colle basi facendo le parti di componenti elettro-negativi dei corpi che essi generano. Questi chiamansi *acidi*: tali sono l'acido manganico, l'acido arsenioso, l'acido arsenico, l'acido cromico, l'acido stannico ecc. Alcuni tra essi possono tuttavia, malgrado le loro tendenze acide, far le parti di basi deboli. Così l'allumina, mentre è capace di unirsi come un acido alla potassa, alla soda, alla calce e formare alluminati, si unisce altresì a modo delle basi coll'acido solforico, col nitrico ecc. e forma con essi solfati e nitrati. Medesimamente si comportano il protossido di piombo o litargirio, il sesquiossido di cromo ecc., i quali sono acidi deboli relativamente alle basi, e sono basi deboli relativamente agli acidi.

La 3ª categoria comprende quegli ossidi, i quali non sono capaci di combinarsi nè cogli acidi, nè colle basi, o se pure con essi si combinano, nol fanno che decomponendosi e passando ad un altro grado di ossigenazione più o meno di essi elevato. Il tritossido di potassio, i biossidi di bario, di calcio, di manganese ecc., non sono capaci di combinarsi cogli acidi, e quando si tenta di ottenerne composti salini, essi si decompongono, risolvendosi in protossidi, e somministrando ossigeno. Il sottossido di piombo, non appena è tocco dall'acido acetico, si risolve in litargirio che si combina coll'acido, ed in piombo metallico che rimane come residuo. Questi composti prendono il nome di ossidi *singolari*.

Finalmente una 4ª categoria di ossidi comprende quei composti ossigenati che risultano dalla combinazione di due ossidi diversi del

medesimo metallo, i quali sono uniti nella stessa guisa che il sono l'acido e la base in un sale: essi perciò prendono il nome di *ossidi salini*. Così, per cagion d'esempio, l'ossido magnetico di ferro Fe^3O^4 si considera come composto di 1 equiv. di sesquiossido di ferro Fe^2O^3, combinato con 1 equiv. di protossido FeO. Così le varie specie di minio Pb^2O^3 — Pb^3O^4 — Pb^4O^5 — Pb^6O^7 si considerano come composti di 1 equiv. di biossido di piombo PbO^2 combinato ora con 1, ora con 2 o 3 o 5 equiv. di protossido di piombo PbO.

Quanto all'indole chimica dei diversi ossidi d'un medesimo metallo, si può stabilire che, prendendo per termine di partenza il protossido, che per lo più è una base, e procedendo verso gli ossidi di ordine più elevato, si incontrano composti dotati di minore basicità, per modo che nella serie della ossidazione si incontrano ossidi salini od ossidi singolari, o basi sommamente deboli, e finalmente corpi dotati di manifesta acidità. Così negli ossidi del ferro, dopo il protossido FeO che è una base gagliarda, trovansi gli ossidi Fe^3O^4 — Fe^6O^7 — Fe^8O^9, tutti ossidi salini, ai quali tien dietro il sesquiossido Fe^2O^3 base debole assai, e finalmente l'acido ferrico FeO^3 composto acido: tra i varii ossidi del manganese abbiamo il protossido MnO, base assai potente, quindi l'ossido salino Mn^3O^4 od ossido rosso; poi il sesquiossido Mn^2O^3 base debolissima, a cui tien dietro il biossido MnO^2, ossido singolare; e finalmente due acidi, il manganico MnO^3 ed il permanganico Mn^2O^7.

È opportuno d'avvertire in questo luogo, che la tendenza degli ossidi basici a combinarsi cogli acidi è soggetta a variare sensibilmente secondo la diversa condizione molecolare in cui questi si trovano: taluno d'essi che precipitato di recente, ed ottenuto a bassa temperatura facilmente si salifica dagli acidi, resiste potentemente all'azione di questi, se sia stato fortemente calcinato. Così avviene per cagion d'esempio coll'allumina, col sesquiossido di ferro.

§. **343**. Nella serie dei composti ossigenati di un medesimo metallo si osserva sempre che i più ricchi in ossigeno sono pur quelli che facilmente ne cedono una parte per virtù del calore, mentre gli altri resistono a temperature anche elevatissime senza decomporsi. Così tra gli ossidi del manganese abbiamo stabili il protossido, l'ossido rosso ed il sesquiossido; facile a decomporsi il biossido, che si converte in ossido rosso perdendo $^1/_3$ del suo ossigeno; de-

componibili con grande facilità gli acidi manganico e permanganico. Fra gli ossidi del ferro abbiamo l'acido ferrico instabilissimo. Tra gli ossidi del piombo il litargirio è permanente sotto l'azione anche di elevatissima temperatura, mentre i composti suoi chiamati minii, e l'ossido pulce o biossido si decompongono per virtù del calore, e si mutano in litargirio perdendo quel tanto di ossigeno che li costituiva in grado superiore di ossidazione.

I gradi inferiori di ossidazione dei corpi metallici sono bene spesso capaci di combinarsi con nuovo ossigeno, e passare a gradi superiori. E ciò si ottiene talvolta per semplice contatto dell'ossido coll'ossigeno, talvolta con intervento del calore. Così quando si calcina in contatto dell'aria o dell'ossigeno l'ossido di ferro magnetico Fe^3O^4, lo si converte in sesquiossido Fe^2O^3 per fissazione in esso di nuovo ossigeno. Così la potassa KO, calcinata in contatto dell'ossigeno si muta in tritossido di potassio KO^3, la barita BaO in biossido di bario BaO^2 ecc.

Queste sopraossidazioni sono talvolta rese più facili dallo stato di idratazione in cui trovasi l'ossido. Così il protossido di ferro recentemente precipitato, ed allo stato di idrato, non può per dir così stare un istante in contatto coll'ossigeno senza che si converta in sesquiossido. Lo stesso fenomeno si presenta dal protossido di manganese.

Quando poi un ossido metallico, basico o no che sia, ma non dotato di reazione acida, è capace assorbendo ossigeno di acidificarsi e formare un acido, i cui sali resistono a temperatura elevata, la sua calcinazione in contatto coll'aria ed in presenza di una base energica, determina la sua acidificazione. Questo fatto si presenta evidentissimo per gli ossidi del manganese. Il protossido, l'ossido rosso, il sesquiossido ed il biossido di questo metallo, misti con potassa e calcinati in contatto dell'aria, si appropriano da questa tanto di ossigeno da convertirsi in acido manganico MnO^3, che si combina colla potassa formando manganato di potassa. Il cromo presenta pure la medesima reazione; il suo ossido Cr^2O^3, calcinato con potassa, genera acido cromico CrO^3, e cromato di potassa.

§. 344. **Riduzione dei metalli dagli ossidi.** — Gli ossidi metallici possono decomporsi per guisa che ne emerga il loro radicale isolato; questa è la via per la quale per lo più si conseguiscono

nelle officine metallurgiche i metalli allo stato d'isolamento, ossia *ridotti*, quali li adoprano le arti (1).

L'opera della riduzione non è tuttavia egualmente facile per tutti i metalli, avvegnachè, dacchè sono combinati coll'ossigeno, essi non lo cedono tutti con eguale facilità.

Talvolta a ridurre un metallo dal suo ossido basta elevarne la temperatura. Così portando a calore rosso un ossido di mercurio, lo si risolve in ossigeno che si svolge, ed in mercurio metallico. Così pure si decompongono per effetto del calore gli ossidi di argento, d'oro ecc., e ripristinano il loro metallo.

Alcuni ossidi di facile scomposizione si risolvono nei loro componenti quando soggiaciono all'influenza della luce diretta. Accenneremo come esempio l'ossido rosso di mercurio, il quale si annerisce quando lo percuotono i raggi diretti della luce solare, e si risolve in mercurio ed in ossigeno.

Potentissimo agente di decomposizione degli ossidi metallici è l'elettricità. Un ossido metallico, assoggettato all'azione della corrente galvanica, si risolve nei suoi componenti, per guisa che l'ossigeno suo si porta al polo positivo, il metallo al polo negativo. La scoperta del potassio, del sodio e di altri metalli è dovuta appunto alla valida influenza decomponente della corrente voltiana. La decomposizione poi riesce più o meno agevole, secondochè diversa è la natura dell'ossido metallico.

Per lo più a ridurre un corpo metallico non si giunge che facendo sovr'esso operare un corpo molto affine all'ossigeno, e sotto l'influenza di elevata temperatura. Il carbonio, l'idrogeno, o l'ossido di carbonio od i corpi composti di carbonio e di idrogeno ad un tempo, sono quelli che a tale uso si adoperano di preferenza, perciocchè insieme a grande potere riducente accoppiano altresì il buon mercato, e possono procacciarsi in gran copia. Talvolta altresì si ricorre all'azione di metalli dotati di prepotente affinità per l'ossigeno, quali sono il potassio, il sodio.

Si prenda del litargirio e si mesca in polvere con del carbone polverizzato esso pure: il miscuglio introdotto in un crogiuolo si

(1) Gli antichi chimici chiamarono *calci metalliche*, gli ossidi metallici, dal loro aspetto terroso: dissero *regoli* metallici i metalli stessi ridotti: d'onde le espressioni di regolo d'antimonio, d'argento, ecc. e quella di metalli regolini, per significare i metalli nel loro stato di perfetto isolamento.

scaldi a temperatura elevata, come a dire al calore rosso vivo, la massa entrerà in fusione, il litargirio verrà interamente decomposto, se pure la quantità del carbone è convenientemente proporzionata, ed al termine della operazione si avrà per risultamento una massa di piombo che rappresenterà tutto il metallo che era contenuto nel litargirio.

La riduzione col mezzo del carbone non può aver luogo senza che l'ossigeno dell'ossido, combinandosi col carbonio, il converta in acido carbonico od in ossido di carbonio; i quali due gas si sprigionano durante la riduzione agitando la massa fusa, e talvolta sollevandola in ispruzzi. La diversa quantità di carbone impiegata, e la maggiore o minore facilità colla quale si opera la riduzione, fanno sì che ora non si generi che acido carbonico, ora altro gas non si produca che ossido di carbonio, ora si ottenga un miscuglio dei due gas. Egli è chiaro che nel maggior numero dei casi si otterrà acido carbonico quando la ragione tra l'ossigeno del metallo ed il carbone impiegato sia quella di 2 equiv. del primo ed 1 equiv. del secondo: che se questa ragione può esprimersi da 1 equiv. d'ossigeno ed 1 di carbonio, non emergerà dalla riduzione che ossido di carbonio, poichè ogni equivalente d'acido carbonico, che si producesse, troverebbe tanto carbonio che basta per mutarsi in ossido di carbonio. Nei casi intermedii ai due summenzionati dovranno aversi contemporaneamente acido carbonico ed ossido di carbonio.

La maggiore o minore facilità della riduzione, e conseguentemente la temperatura diversa a cui questa si opera, ha essa pure una rimarchevole influenza sulla natura dei prodotti gasosi che si ottengono. La riduzione degli ossidi che cedono il loro ossigeno a poco alta temperatura, non può fornire che acido carbonico, e ciò perchè quest'acido non si cangia in ossido di carbonio in contatto col carbone che sotto l'influenza di grande calore. Per l'incontro si otterrà ossido di carbonio quando la temperatura elevata, a cui si opera, faciliti la reazione dell'acido carbonico col carbonio.

Non è mestieri che si dica, che ad ottenere la riduzione di ossidi diversi di uno stesso metallo si esigono quantità di carbonio che sieno maggiori pei più ossigenati, minori per quelli che sono meno ricchi di ossigeno.

La riduzione col mezzo del carbonio ha spesso per effetto la combinazione di una parte di questo corpo col metallo ridotto, onde na-

scono talvolta quei composti che chiamansi carburi. Un esempio manifesto di questo fatto l'abbiamo nella riduzione del ferro negli alti forni. Dal miscuglio infatti di ossido di ferro e di carbone, trattati insieme a temperatura elevatissima, risulta il ferraccio, che è un composto di ferro e carbonio, ossia un carburo di ferro. Lo zinco sembra essere esso pure capace di combinarsi col carbonio ; certo si è che, quando questo metallo si discioglie nell'acido solforico allungato, lascia per lo più un residuo nero di carbonio. Il manganese, ridotto col mezzo del carbone, è sempre combinato con una notevole quantità di carbonio. Vedremo a suo tempo come la presenza del carbonio nei metalli ridotti ne modifichi in singolar modo le proprietà, e li disponga a mirabili applicazioni.

Dotato di grande affinità per l'ossigeno, l'idrogeno è esso pure capace di operare la riduzione dei metalli, e talvolta con mirabile facilità. Si introduca in un tubo di vetro poco fusibile dell'ossido di rame in polvere, e vi si scaldi con una lampada a spirito, mentre per entro al tubo si fa passare una corrente di gas idrogeno : l'ossido si decomporrà, per guisa che il metallo si troverà revivificato, mentre si otterrà dell'acqua che sarà insieme coll'idrogeno che sopravanza trascinata oltre l'apparecchio.

Ad egual modo si potrà ottenere la riduzione del ferro e d'altri metalli.

L'ossido di carbonio, gas che, siccome fu detto a suo tempo, è atto a combinarsi coll'ossigeno, ha pure azione riducente quando incontrasi con un ossido metallico ad elevata temperatura: una corrente d'ossido di carbonio condotta sopra sesquiossido di ferro scaldato a grande roventezza, lo converte in ferro metallico, mutandosi esso stesso in acido carbonico.

L'azione riducente del carbonio, dell'ossido di carbonio e dell'idrogeno ci dà la ragione dell'azione riducente dei gas carburi d'idrogeno, e di quelli che si sprigionano da alcune reazioni, come ad esempio, dall'azione dell'acqua sopra il carbone incandescente, dalla combustione imperfetta delle materie organiche, o dalla loro distillazione, i quali, come fu detto a suo tempo, contengono, in istato di mescolanza, l'idrogeno e l'ossido di carbonio.

Quanto all'impiego del potassio, del sodio come corpi riducenti, basterà l'averlo accennato. Troppo costosi sono questi metalli perchè se ne possa far uso nell'arte metallurgica: essi tuttavia servirono

alla scienza, facendo conoscere alcuni metalli, i quali in altra maniera non avrebbero potuto isolarsi.

I metalli ridotti dai corpi gasosi a tale temperatura che non ne abbia determinata la fusione o l'agglomerazione, forniscono masse metalliche, nelle quali le molecole sono le une dalle altre separate per minutissimi intervalli, che rappresentano lo spazio che era occupato dalle molecole d'ossigeno state sottratte nella riduzione. I metalli così ridotti hanno l'aspetto di una spugna e sono sommamente porosi, e come tali sono capaci di condensare in sè i corpi gasosi.

Questa maniera di aggregazione delle molecole metalliche esalta in esse talvolta in modo mirabile la tendenza a combinarsi con l'ossigeno, talchè o per poca elevazione di temperatura, o talvolta alla temperatura ordinaria, spontaneamente si combinano coll'ossigeno, presentando i fenomeni della combustione.

Si ponga sesquiossido di ferro ben puro in un tubo di vetro, poi vi si scaldi moderatamente, mentre si fa passare sovr'esso una lenta corrente di idrogeno. Operata la riduzione si continui la corrente dal gas, per modo che il ferro revivificato vi si raffreddi: dopo ciò si scomponga l'apparecchio e si estragga il ferro: questo, non sì tosto si troverà in seno all'aria, si ossiderà, e la sua temperatura si eleverà al punto da generare l'incandescenza. Se tuttavia la temperatura durante la riduzione fosse stata troppo elevata, l'ossidazione procederebbe più lenta e senza fenomeno d' ignizione, e non si manifesterebbe spontaneamente, e richiederebbe una tal quale elevazione di temperatura per determinarsi.

§. **345**. In generale si può stabilire come massima costante, che gli ossidi metallici sono meno fusibili dei metalli, e meno di essi volatili; così mentre il piombo non ha mestieri per liquefarsi che di una temperatura di $+ 334^{\circ}$, il suo protossido non si fonde che a calore rosso vivo. Il potassio, il sodio, fusibili ambidue a temperatura inferiore a quella della bollizione dell'acqua, generano, combinandosi coll'ossigeno, la potassa e la soda, le quali quando sono anidre, richieggono il calore rosso vivo per struggersi. Quanto alla diminuzione della volatilità dei metalli per la loro combinazione con l'ossigeno, basti accennare lo zinco, il quale è volatile a calore rosso vivo e si può distillare, e che unito all'ossigeno genera l'ossido di zinco, corpo fisso affatto, od almeno non volatile alla temperatura dei nostri forni.

Gli ossidi metallici sono di grande importanza nelle arti chimiche,

sia per le loro proprietà ed applicazioni, sia perchè egli è generalmente da essi che si prendono le mosse quando si vuol procedere all'estrazione dei metalli, siccome si vedrà in appresso.

§. 346. **Metalli ed idrogeno.** — Alcuni metalli, quali sono l'arsenico e l'antimonio, sono capaci di combinarsi coll'idrogeno, e formare composti, i quali da alcuni chiamaronsi *idruri*, nei quali tuttavia il metallo fa le parti di componente elettro-negativo; questi composti perciò chiamar si dovranno piuttosto *arseniuri* ed *antimoniuri* ecc. d'idrogeno. Del resto, troppo sono in genere i metalli dotati di poteri elettro-positivi perchè possano combinarsi con facilità coll'idrogeno che è elettro-positivo per eccellenza. Onde non è meraviglia che sieno specialmente capaci di unirsi all'idrogeno quei metalli dei quali i poteri elettrici sono meno positivi, e che confinano perciò coi corpi metalloidei; e si comprende facilmente come composti in discorso non si possano ottenere direttamente cimentando i metalli coll'idrogeno, ma sia mestieri per prepararli ricorrere a vie indirette, a reazioni cioè nelle quali l'idrogeno si trovi allo stato di gas nascente (1).

§. 347. **Metalli e carbonio.** — Abbiamo già detto che i metalli, nell'atto della loro riduzione per mezzo del carbone, si combinano spesso con carbonio, convertendosi in carburi. Egli è in questa maniera che il carbonio si combina col ferro nei forni fusorii, nei quali dal minerale di ferro si ricava il ferraccio o ferro di gitto, che è un carburo di ferro.

Un fatto tuttavia degno d'essere menzionato fin d'ora, e su cui sarà mestieri che più tardi facciamo ritorno, si è che la combinazione del carbonio col ferro, e con alcuni altri metalli, si fa senza che sia mestieri che si giunga a temperatura che determini la fusione. Il ferro scaldato lungo tempo in contatto con carbone entro un crogiuolo ben chiuso, si muta in acciaio di cementazione, per combinazione di una ragguardevole quantità di carbone. Il platino è ancora più che il ferro proclive a carburarsi, e basta che lo si scaldi entro una fiamma di spirito di vino, a cui non affluisca ossigeno in quantità bastevole per operare una combustione compiuta: in questo caso

(1) Singolare è la combinazione del rame coll'idrogeno studiata da Wurtz, e che si ottiene facendo reagire l'acido ipofosforoso con soluzione di solfato di rame a temperatura di $+70^\circ$ incirca.

il metallo si copre d'una patina nera a guisa di nero di fumo, che contiene platino combinato col carbonio.

La presenza del carbonio nei metalli ne muta talvolta in modo singolare le proprietà. La storia del ferro è per questo lato di grandissimo interesse. Il carbonio unito col ferro lo rende assai più fusibile che esso non è per se stesso. Perciò si fondono assai facilmente il ferraccio e l'acciaio, e quello tanto più si mostra fusibile quanto più è ricco di carbonio. La poca quantità di carbonio che sta combinata col ferro nell'acciaio dà a questo corpo la proprietà di potersi temprare per passaggio rapido da una temperatura elevata ad una bassa temperatura.

§. 348. **Riduzione dei metalli dai carburi.**—La riduzione dei metalli dai loro carburi è operazione che si eseguisce col mezzo di una moderata ossidazione, la quale, operata solo sul carbonio, sottrae questo elemento al carburo, lasciando libero il metallo. Scaldando carburo di ferro in una ben diretta corrente d'aria, si giunge ad ottenere il ferro malleabile o ferro in barra, che è ferraccio decarburato. Lo stesso risultamento si ottiene quando si scalda ferraccio con una conveniente quantità d'ossido di ferro. Questo cede ossigeno al carbonio del ferraccio, convertendolo in ossido di carbonio od in acido carbonico: il ferro dell'ossido e quello del ferraccio ottengonsi come prodotto di questa operazione.

§. 349. **Metalli ed azoto.** — Di poca importanza per noi sono i composti dell'azoto coi metalli, ai quali si dà il nome generico di *azoturi*; corpi instabili, i quali si decompongono a non molta elevata temperatura, e che non hanno finora ricevuta veruna applicazione. Si producono gli azoturi quando si riducono i metalli dai loro ossidi col mezzo dell'ammoniaca, onde nasce acqua ed un composto del metallo coll'azoto. Singolare è la proprietà che posseggono il ferro ed il rame di decomporre l'ammoniaca anche a non molto elevata temperatura, impadronendosi dell'azoto. Così modificati i due metalli diventano fragili, e perdono lo splendore metallico.

§. 350. **Metalli e solfo.** — Il solfo ha molta affinità pei corpi metallici, e con essi si combina in molte e svariate circostanze, generando solfuri. Gioverà accennare ai più frequenti modi coi quali si ottengono questi composti.

Molti metalli sono capaci di unirsi direttamente al solfo con fenomeni di combustione: così il rame ridotto in foglie sottili od in

limatura, gettato in un matracciuolo in cui si scaldi solfo fino alla temperatura della sua bollizione, si fa rosso di fuoco, splendendo di luce assai viva; il risultamento ne è il solfuro di rame. Lo stesso fenomeno di combustione presenta il ferro in piccole masse quando scaldato convenientemente si incontra col solfo in vapori. Talvolta la combinazione del solfo si ottiene anche a temperatura ordinaria, purchè il metallo e lo solfo trovinsi sommamente divisi, ed insieme per lungo tempo si triturino. Così quando si ponga mercurio in un mortaio di porcellana o di vetro, e con esso 7 $^0/_0$ incirca del suo peso di solfo, e questi due corpi si triturino insieme per qualche tempo, si ottiene il protosolfuro di mercurio. La presenza dell'acqua, tuttochè non dotata di sensibile azione sciogliente nè sovra i due corpi reagenti nè sovra il prodotto della loro combinazione, rende assai più facile la formazione del solfuro. Così se facciasi un miscuglio di solfo in polvere e limatura di ferro, e si bagni con acqua in modo da farne una pasta, si osserverà che tra i due corpi mescolati si determinerà una pronta reazione, accompagnata da produzione di calore notevole, e la cui conseguenza sarà la formazione del solfuro di ferro.

Molti metalli hanno la proprietà di convertirsi in solfuri quando od alla temperatura ordinaria, o sotto l'influenza di una temperatura elevata si imbattono nell'acido solfidrico. Ricordiamo a questo proposito ciò che già abbiamo detto altra volta (§. 247, pag. 432). L'argento, il rame alla temperatura ordinaria decompongono l'acido solfidrico tanto allo stato di gas quanto se sciolto nell'acqua, talchè una lamina di uno di questi metalli si annerisce quando si immerge in un'atmosfera idrosolforata, od in un'acqua tenente in soluzione l'acido solfidrico; ne nasce un solfuro metallico, e si sprigiona idrogeno.

Ad ottenere i solfuri talvolta ricorriamo all'azione del solfo sugli ossidi metallici. Sotto l'azione del calore il solfo opera come riducente, togliendo all'ossido l'ossigeno e convertendo se stesso in acido solforoso che si sprigiona; il metallo ridotto trovando solfo libero si combina tosto con esso generando un solfuro; così il biossido di manganese scaldato con solfo in un crogiuolo, produce acido solforoso e solfuro di manganese. La formazione dei solfuri per via della reazione degli ossidi col solfo non è sempre egualmente semplice. Talvolta mentre si forma un solfuro, si genera pure acido solforico il quale unendosi con una parte d'ossido non decomposto produce un solfato che

rimane misto col solfuro. Così avviene quando si fondono insieme potassa e solfo; il prodotto è un solfuro di potassio misto con solfato di potassa.

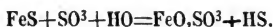
Gli ossidi solubili, e che possono fornire solfuri solubili, reagiscono molto facilmente col solfo per via umida. Una soluzione di potassa, a cui si aggiunga solfo, si converte per la bollizione in una soluzione di solfuro di potassio. La reazione non è tuttavia semplicissima, essendochè quell'ossigeno che è ceduto dalla porzione dell'ossido che è convertito in solfuro, ossida una parte del solfo e lo converte in un acido che dicesi acido iposolforoso (S^2O^2), e che combinato con una parte dell'ossido non decomposto lo trasforma in iposolfito (MO,S^2O^2). La soda, la calce, la barita, ecc. danno pure un simile risultamento.

Quando un ossido metallico viene a contatto con l'acido solfidrico, per lo più ha luogo tra i due corpi reagenti uno scambio di componenti; per modo che, mentre l'ossigeno dell'ossido forma acqua coll'idrogeno dell'acido solfidrico, il metallo di quello si unisce al solfo di questo e dà luogo alla formazione di un solfuro ($MO+HS=MS+HO$). Sopra ossido di rame precipitato di recente si versi una soluzione d'acqua idrosolforata, e con esso si agiti; immediatamente scomparirà dal miscuglio l'odore dell'acido solfidrico, e contemporaneamente si cangierà il colore dell'ossido, il quale da verde chiaro quale era si troverà colorato in nero, e mutato in solfuro.

Molti ossidi metallici sono convertiti in solfuri dall'acido solfidrico, tuttochè essi si trovino impegnati in una combinazione con un acido. Perchè abbia luogo questa reazione è mestieri che il solfuro metallico non sia decomponibile dall'acido in presenza dell'acqua. E poichè non tutti i solfuri si trovano in questo caso, nè si comportano egualmente con tutti gli acidi, così la reazione dell'acido solfidrico sui sali metallici ha risultamenti assai diversi. Quando ad esempio si fa reagire l'acido solfidrico sopra una soluzione di solfato d'ossido di rame o d'ossido di argento, si ha precipitazione di solfuro di rame o solfuro d'argento. Osservisi che questa reazione ha per effetto l'isolamento dell'acido solforico, e la produzione d'acqua dalla combinazione dell'ossigeno dell'ossido coll'idrogeno dell'acido solfidrico.

$AgO,SO^3+HS=AgS+SO^3+HO$. Evidentemente nei prodotti abbiamo solfuro d'argento, acido solforico ed acqua, corpi che per la

loro natura possono stare in presenza l'uno dell'altro senza mutuamente reagire. Il solfuro di argento infatti non è decomponibile dall'acido solforico e dall'acqua. Per l'incontro facciasi passare una corrente d'acido solfidrico entro una soluzione di solfato di protossido di ferro; non si avrà precipitazione di solfuro di ferro; e ciò perchè questo solfuro, quando si generasse, si troverebbe tosto in contatto con acido solforico ed acqua, e darebbe per risultamento acido solfidrico e solfato di protossido di ferro, giusta la reazione espressa dalla formola

$$FeS+SO^3+HO=FeO,SO^3+HS.$$

Dalla diversa maniera con cui si comportano le soluzioni saline in contatto coll'acido solfidrico emergono modi razionali di separazione dei metalli gli uni dagli altri, delle quali si valgono non solo i chimici nei loro laboratorii, ma i fabbricanti eziandio nelle loro officine.

Il solfuro di carbonio diventa un potente mezzo di solforazione quando si conduce allo stato di vapore e sotto l'influenza di temperatura elevata sovra gli ossidi metallici, talvolta puri, talvolta misti con carbone. Gli ossidi di ferro, di zinco, di piombo, di stagno ecc. scaldati in una corrente di vapore di solfuro di carbonio si mutano in solfuri, i quali talvolta si mostrano dotati di forme cristalline assai eleganti.

Spesso ricorriamo, per solforare i metalli ai solfuri alcalini solubili, i quali hanno la proprietà di precipitare in solfuri, dalle loro soluzioni saline, quei metalli che l'acido solfidrico non vale a precipitare: tali sono i solfuri di potassio, di sodio, ecc.

Si possono in molti casi ottenere solfuri, facendo sottrazione dell'ossigeno dai composti degli acidi del solfo cogli ossidi metallici; il carbonio, l'idrogeno, avidi quali sono d'ossigeno, operando sopra i solfati, i solfiti, ecc. sotto l'influenza del calore, valgono a sottrarne l'ossigeno tanto dell'acido quanto della base; restano come residui di questa decomposizione il solfo ed il metallo, i quali insieme combinati formano un solfuro. Così quando si scaldi in un crogiuolo il solfato di barita con una quantità sufficiente di carbone in polvere, si otterrà la sua conversione in solfuro di bario. Nell'istessa guisa si ottiene la conversione dei sali formati dagli ossiacidi del solfo in solfuri, quando al carbonio si sostituisca l'idrogeno. Così in una corrente di questo gas, e sotto l'azione contem-

poranea di temperatura elevata, il solfato di potassa, ed altri suoi congeneri, si convertono in solfuri; l'idrogeno che qui opera come riducente s'impadronisce dell' ossigeno dell' acido e della base e genera acqua.

La riduzione dei sali che si formano dagli acidi ossigenati del solfo, si fa puranche nella putrefazione delle materie organiche quando queste si trovino miste ai sali suddetti. Ad esempio: quando si faccia una soluzione di un solfato alcalino entro acqua che sia impura per la presenza di materie organiche, e la soluzione si abbandoni a sè, ed a temperatura conveniente, dopo qualche tempo se si esplora quell'acqua vi si riconosce la presenza di un solfuro del metallo che era il radicale della base del sale; la riduzione è in questo caso operata dall'azione riducente dei prodotti stessi della putrefazione delle sostanze organiche.

§. **351**. Come si possono convertire in solfuri i sali che hanno per base un ossido metallico, e per acido un composto ossigenato del solfo, così i solfuri, possono per via di opportuni procedimenti combinarsi con ossigeno, e mutarsi in sali contenenti un ossiacido del solfo. Così se si prenda solfuro di rame precipitato di recente ed umido ancora per acqua interposta, e si lasci in contatto dell'aria, lo si vedrà tosto convertirsi in solfato, per fissazione d'ossigeno sul rame ad un tempo e sul solfo. Così il bisolfuro di ferro bene spesso naturalmente si ossida per l'azione contemporanea dell'acqua e dell'aria; questa gli cede ossigeno e lo muta in solfato d'ossido di ferro che si scioglie nell'acqua.

L'ossidazione dei solfuri per influenza dell'aria, o dell'ossigeno libero, non procede tuttavia sempre con questa norma e colla semplicità de' risultamenti che abbiamo osservato nei due casi citati, siccome vedremo a tempo opportuno.

L'ossidazione dei solfuri per via secca, quando questi hanno per radicali metalli i quali costituiscono coll'ossigeno basi non molto energiche, ha per effetto l'ossidazione del solfo e del metallo: il primo si converte in acido solforoso, il secondo in ossido. Così quando si calcina in contatto dell'aria il bisolfuro di ferro o pirite marziale, si ha per risultamento acido solforoso che si sprigiona e sesquiossido di ferro. La cagione di questo fatto sta nell'eseguirsi l'operazione senza il concorso di un liquido sciogliente, che renderebbe facile la formazione dell'acido solforico. In tali condizioni il

solfo non si converte che in acido solforoso, il quale non sì tosto è generato si sprigiona. Si aggiunge la debolezza della base rappresentata dal sesquiossido di ferro.

Ad ossidare i solfuri ci serviamo bene spesso dell' acido nitrico: l'azione ossidante ben conosciuta di quest'acido, specialmente se concentrato, ed unito ad acido iponitrico, si esercita tanto sul solfo quanto sul metallo, onde nasce sempre un solfato di una base ossigenata, la quale rappresenta costantemente l'ossido basico il più ricco d'ossigeno che si possa ottenere ossidando il metallo del solfuro. Così quando si ossidi un solfuro di ferro per mezzo dell'acido nitrico, si otterrà un solfato non già di protossido, ma di sesquiossido di ferro.

L'ossidazione dei solfuri si ottiene pure assai facilmente col mezzo del cloro. Abbiamo a suo tempo spiegato come il cloro venendo in contatto d'un corpo ossidabile, ed in presenza dell'acqua, decomponga questa combinandosi coll'idrogeno, e ponendo in libertà l'ossigeno il quale si fissa sul corpo ossidabile, e lo converte in ossido od in acido secondo la sua natura (§. 263). Suppongasi ora un solfuro metallico, e che sovr'esso, sciolto nell'acqua, si conduca gas cloro; si avrà il fatto sovr'indicato, cioè decomposizione dell'acqua e formazione d'acido cloridrico: ma nel medesimo tempo l'ossigeno dell' acqua decomposta si fisserà sul metallo, e sul solfo, ossidando quello ed acidificando questo, onde emergerà un solfato d'ossido. Così avviene, per cagion d' esempio, quando si fa reagire il cloro sopra solfuro di potassio; il risultamento è solfato di potassa ed acido cloridrico.

Più pronta, più efficace che l'azione del cloro nell'ossidare i solfuri è quella dell'acqua regia, od acido idrocloronitrico, il cui potere ossidante già venne da noi menzionato (§. 291); il risultamento del l'ossidazione operata da questo reagente è ancora la formazione di un ossido e dell'acido solforico, e di un solfato, se pure vi si presta l'indole del metallo.

§. **352.** Il solfo per lo più è capace di combinarsi in molte proporzioni collo stesso metallo, ed in ciò ei non la cede all'ossigeno. Chiamansi *monosolfuri* o *protosolfuri* quelli nei quali un equivalente di solfo sta combinato con 1 equiv. di metallo, i quali in altri termini si possono considerare come protossidi nella composizione dei quali all'equiv. di ossigeno =100 siasi sostituito 1 equiv. di solfo =200.

Tali sono il monosolfuro di potassio, quello di sodio, di ferro, di manganese, ecc. Gli altri solfuri prendono nome di *polisolfuri*, e chiamansi *sesqui—bi—tri—quadri—quinti—eltasolfuri*, secondo che contengono per 1 equiv .di metallo 1 $^{1}/_{2}$—2—3—4—5—7 equiv. di solfo.

§. **353.** Come tra i composti ossigenati dei metalli, cosi tra i solfuri alcuni sono acidi, altri basici, altri sono indifferenti, incapaci cioè di contrarre combinazione nè coi primi, nè coi secondi. Dalla combinazione dei solfuri basici (solfobasi) coi solfuri acidi (solfacidi) risultano i composti che si chiamano solfosali: citiamo per esempio il composto di solfuro d'arsenico col solfuro di sodio che chiamasi solfoarseniato di soda.

Alcuni solfuri metallici hanno facoltà di combinarsi coll'acido solfidrico: ne risultano dei veri solfosali, nei quali il solfuro metallico fa le parti di base; quando si fa passare una corrente di gas solfidrico entro una soluzione di potassa nell'acqua, si ottiene dapprima, per il cambio di componenti tra i due corpi reagenti, il monosolfuro di potassio (KS); se si continua la corrente d'acido solfidrico, si combina col solfuro già prodotto una nuova proporzione d'acido solfidrico, contenente tanto solfo quanto già ne contiene il monosolfuro, onde risulta il solfidrato di solfuro di potassio (KS,HS).

Taluni dei solfuri si combinano cogli ossidi, onde si generano composti che prendono il nome di ossisolfuri.

I solfuri metallici per lo più si ottengono amorfi. Taluni di essi tuttavia vestono forme cristalline, sia che si ottengano per via umida da soluzioni concentrate, sia che fusi per virtù del calore si abbandonino a lento raffreddamento. La natura poi ci presenta solfuri metallici di bellissime forme geometriche, quali sono il bisolfuro di ferro, il solfuro d'antimonio ecc.

§. **354.** In generale i solfuri metallici sono più fusibili dei metalli dai quali derivano; per esempio il solfuro di ferro: oltracciò nei solfuri scompaiono le proprietà della duttilità e della malleabilità che distinguono i corpi metallici; onde si spiega come nelle operazioni industriali grave alterazione e guasto soffrano gli arnesi metallici dal solfo dei minerali, dei combustibili, ecc. e come i metalli si rifiutino bene spesso ai lavori, ai quali per lo consueto si destinano, perchè impuri per la presenza di quantità di solfo anche piccole.

§. **355. Riduzione dei metalli dai solfuri.** — Dai solfuri me-

tallici si possono ricavare i metalli per via di operazioni opportune, nelle quali si ricava od il metàllo ridotto immediatamente, od uno dei suoi ossidi, da cui poi riesce talvolta facile ripristinare il metallo. Talvolta al solfuro si aggiunge un ossido metallico, capace di reagire col solfo ed impadronirsene. Quando per cagion d'esempio si porta a temperatura elevata il solfuro di piombo misto con potassa, o soda si ha per risultamento un solfuro di potassio o sodio misto con solfato di potassa o soda, ed il piombo ridotto allo stato metallico. Se si scalda entro una storta del solfuro di mercurio (cinabro) con calce viva, si ha per residuo solfuro di calcio con solfato di calce, e mercurio ridotto: nella stessa guisa si ricava l'arsenico dai suoi solfuri. Talvolta il solfuro si porta a temperatura elevata in contatto dell'aria; si ossidano allora contemporaneamente il metallo ed il solfo, questo passa allo stato d'acido solforoso che si svolge, il metallo rimane allo stato d'ossido, da cui mediante una riduzione operata col carbone o con gas riducenti si può estrarre il metallo. Sia ad esempio l'operazione complessa, colla quale si ricava il rame dalla pirite ramosa, nella quale si elimina il solfo col mezzo di ripetute torrefazioni all'aria, sicchè rimane per residuo l'ossido di rame che poi si porta allo stato metallico, per mezzo di un'opportuna riduzione operata col carbone.

Più semplice riesce la riduzione quando trattansi nel modo descritto i solfuri di metalli, i cui ossidi si decompongono facilmente per l'azione del calore. Il solfuro d'argento (AgS) quando si calcina in contatto dell'aria si ossida, ma solo parzialmente per modo che il solfo si brucia, convertendosi in acido solforoso che si sprigiona, mentre l'argento si ricupera allo stato metallico. In egual modo si comportano i composti del solfo coll'oro e col platino, col mercurio.

§. **356. Metalli e cloro.** — L'affinità del cloro pei metalli è grandissima, e per dir così supera quella dell'ossigeno, essendochè e più facilmente che questo si combina coi metalli per via diretta, e più stabili riescono i cloruri che gli ossidi.

In più modi si generano i cloruri.

Primieramente per diretta combinazione del cloro con un metallo. Pochi sono quei corpi metallici, i quali posti a fronte del cloro libero, con esso non si uniscano. La reazione tuttavia non si fa sempre allo stesso modo: talvolta essa si fa repentina con elevazione di tem-

peratura, e produzione di luce e di calore, ossia coi fenomeni d'una combustione, senza che sia mestieri elevare artificialmente la temperatura dei due corpi. Così l'arsenico ridotto in polvere, e gettato in un'atmosfera di cloro secco, si accende tosto e cade in fondo del recipiente, presentando il fenomeno d'una pioggia di fuoco. Egualmente si comporta col cloro l'antimonio. Alcuni metalli all'ordinaria temperatura si mostrano restii alla combinazione col cloro, o vi si combinano senza fenomeni di combustione, ma mostrano questi quando prima del contatto col cloro si portino ad una più o meno elevata temperatura. Un filo di ferro portato all'incandescenza, ed introdotto nel gas cloro, vi brucia con produzione di luce e calore: il mercurio arde nel cloro, purchè si scaldi in un tubo per cui si faccia scorrere una corrente di questo gas.

Talvolta a vece di far reagire col cloro il metallo già isolato, si ricorre ad un ossido del metallo medesimo, che si mesce con carbone e si scalda potentemente, mentre sovr'esso si guida una corrente di gas cloro secco. Due affinità in questo caso concorrono a determinare la produzione del cloruro: 1° l'affinità del carbone per l'ossigeno dell'ossido, per cui esso tende a ridurre il metallo; 2° la tendenza del cloro a combinarsi col metallo ridotto. In tal guisa si può ad esempio ottenere il cloruro d'alluminio.

Spesso si ottengono pure cloruri dai metalli, scaldando questi in un'atmosfera d'acido cloridrico secco. L'affinità del metallo pel cloro, supera in tal caso quella del cloro per l'idrogeno, il quale ottiensi in tal guisa libero; così se in un tubo di ferro, contenente torniatura di ferro, e scaldato a rosso, si fa passare una corrente di gas acido cloridrico, si ottiene cloruro di ferro, e gas idrogeno.

Per via umida questa decomposizione succede pure con molta facilità per alcuni metalli. Il ferro, lo zinco, il cadmio, ecc. immersi nell'acido cloridrico vi si disciolgono con isvolgimento d'idrogeno. La reazione è una semplice sottrazione del cloro dall'acido cloridrico, onde l'idrogeno di questo vien posto in libertà.

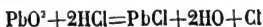
L'affinità del cloro pei metalli, si dimostra talvolta più energica ancora di quella che compete all'ossigeno: alcuni ossidi scaldati in una corrente di gas cloro, si convertono in cloruri metallici ed ossigeno che si svolge, tali sono la potassa, la soda; altri soffrono questa mutazione già alla temperatura ordinaria; così l'ossido d'argento si muta in cloruro d'argento, ed ossigeno libero per virtù del gas cloro.

Per via umida molti ossidi metallici sono scomposti dal cloro, per modo che una parte di essi si converte in cloruro; l'ossigeno discacciato si unisce allora con una parte del cloro, lo converte in acido ipocloroso, od in acido clorico, il quale si combina col rimanente ossido non decomposto, dando origine ad un ipoclorito o ad un clorato; così una corrente di gas cloro condotta in una soluzione debole di potassa caustica, la muta in una soluzione di cloruro di potassio, e d'ipoclorito di potassa. Se la soluzione di potassa è concentrata, ha origine, insieme col cloruro di potassio, il clorato di potassa.

Si generano pure e più frequentemente i cloruri, quando sugli ossidi metallici reagisce l'acido cloridrico; uno scambio di componenti si fa tra i due corpi, onde ha luogo formazione d'acqua e di un cloruro. Questa decomposizione che può effettuarsi per via secca, operasi più frequentemente per via umida, disciogliendo, o stemperando l'ossido metallico nell'acido cloridrico liquido. Così quando si discioglie potassa, o soda, o calce nell'acido cloridrico ottengonsi i cloruri di potassio, di sodio, di calcio, ecc. quando sopra ossido d'argento stemperato nell'acqua si versa acido cloridrico, si conseguisce tosto cloruro d'argento.

Nella dissoluzione degli ossidi metallici nell'acido cloridrico, per l'ordinario si ottengono cloruri, i quali rappresentano nella loro composizione gli ossidi metallici, nei quali all'ossigeno si è sostituito il cloro nel rapporto degli equivalenti. Di qui si comprende come i protossidi (MO), generino dei protocloruri (MCl), i sesquiossidi (M^2O^3), dei sesquicloruri (M^2Cl^3), i biossidi (MO^2), dei bicloruri (MCl^2). Così il protossido di piombo trattato con acido cloridrico, genera protocloruro di piombo, il protossido di mercurio genera protocloruro di mercurio, il sesquiossido di ferro fornisce sesquicloruro di ferro, ecc.

I cloruri corrispondenti ad alcuni ossidi singolari, e ad alcuni tra quelli che chiamansi salini, sono dotati di grande instabilità, e per poco che si riscaldino abbandonano una parte del loro cloro convertendosi in cloruri di grado inferiore. Così quando si pongono in reazione a caldo biossido di piombo, ed acido cloridrico, non si ha già produzione di bicloruro di piombo, ma di protocloruro di questo metallo, e si ha per ogni equivalente di biossido un equivalente di cloro messo in libertà:

$$PbO^2+2HCl=PbCl+2HO+Cl$$

egualmente si sviluppa cloro dalla reazione del biossido di manganese coll'acido cloridrico, sotto l' influenza del calore, mentre si produce protocloruro di manganese

$$MnO^2+2HCl=MnCl+2HO+Cl.$$

Quando un metallo, combinandosi col cloro, genera un cloruro insolubile, torna facile l'ottenere quest'ultimo per via di precipitazione. A tal'uopo ci serviamo di un sale solubile del metallo, e di un cloruro esso pure solubile, e facciam reagire l'un corpo sull'altro per via umida. Se in una soluzione di nitrato d'argento versiamo una soluzione di cloruro di sodio, otteniamo tosto un precipitato bianco di cloruro d'argento. La reazione consiste in ciò, che tra il cloruro di sodio, e l'ossido di argento si fa scambio di componenti, onde risultano cloruro d'argento, ed ossido di sodio, il quale si impadronisce dell'acido nitrico, generando nitrato di soda. Similmente si otterrebbero il cloruro di piombo, il protocloruro di mercurio.

Parecchi solfuri quando vengono a reagire coll'acido cloridrico si mutano in cloruri, con svolgimento d'acido solfidrico. Così i monosolfuri di potassio, di sodio, di calcio, ecc. quelli di ferro, di zinco, ecc. forniscono tutti acido solfidrico, ed il monocloruro o protocloruro del metallo.

Quando i metalli trovansi allo stato di polisolfuro, per lo più decomponendosi forniscono acido solfidrico, e solfo che si precipita. Alcuni polisolfuri di metalli resistono all'acido cloridrico, tale è il bisolfuro di ferro. Del resto non pochi solfuri presentano questo fatto, della loro resistenza all'acido cloridrico, e sono i solfuri di quei metalli, che l'acido solfidrico precipita in presenza anche degli acidi concentrati. Così il solfuro di rame, i solfuri di mercurio, il solfuro di piombo, ecc. non sono decomposti dall'acido cloridrico.

Tutti i metalli sono convertiti in cloruri dall'acqua regia, e giova qui rammentare che con questo reagente ottengonsi costantemente gradi superiori di clorurazione. Così col ferro l'acqua regia ingenera il sesquicloruro di ferro, col mercurio il bicloruro di mercurio.

Ad eccezione di pochi, i cloruri godono della solubilità nell'acqua; le loro soluzioni sature li abbandonano per raffreddamento, o per evaporazione sotto forma cristallina; d'essi alcuni cristallizzano anidri, altri cristallizzano combinati con determinate proporzioni d'acqua.

§. 357. In generale il cloro combinandosi coi metalli, genera composti che in più o meno alto grado sono volatili, e più volatili che non sono i metalli dai quali derivano. Così a non molto alta temperatura si volatizzano i cloruri di zinco, d'antimonio, d'arsenico, di ferro, di stagno, ecc. La consistenza di questi cloruri metallici volatili, è quella di una materia grassa o di un olio, onde gli antichi li denominarono *butiri*: così si conserva ancora nelle arti il nome di *butiro d'antimonio*.

Taluni cloruri posti in contatto coll'acqua liquida o vaporosa, in tutto od in parte si decompongono; il metallo si combina coll'ossigeno dell'acqua, e forma un ossido, il cloro genera acido cloridrico. Quando si scioglie ad esempio, il cloruro di bismuto nell'acqua, si ottiene un precipitato in cui una parte del metallo si trova combinata coll'ossigeno: il liquido contiene acido cloridrico libero; egual fatto si avvera coi cloruri di stagno, d'antimonio. Compiuta decomposizione si può ottenere dal cloruro di magnesio, quando esso si scalda in un tubo in cui si spinge una corrente di vapore acquoso: i prodotti di questa reazione sono acido cloridrico, che l'acqua trascina con sè, ed ossido di magnesio.

Il maggior numero dei cloruri metallici, trattati con acido solforico mono-idratato, si decompongono, decomponendo in pari tempo l'acqua d'idratazione dell'acido solforico, e generano un solfato di ossido del loro metallo, e forniscono acido cloridrico. Su questa reazione si fonda la preparazione dell'acido cloridrico già da noi descritta (§. 270).

I cloruri come i solfuri ed i composti ossigenati dei metalli possono combinarsi tra loro; ne risultano composti, nei quali uno dei cloruri fa le parti di componente binario elettro-negativo, ossia di acido, l'altro si comporta come componente elettro-positivo, ossia come base. Così per cagion d'esempio, quando ad una soluzione di bicloruro di platino, si aggiunge una soluzione di cloruro di potassio, si conseguisce un precipitato, che è una combinazione dei due cloruri, nel quale il bicloruro di platino fa le parti d'acido.

I cloruri finalmente possono combinarsi con altri composti binarii, come cogli ossidi, coi solfuri ecc., onde hanno origine i composti che si chiamano ossicloruri, solfocloruri ecc.

Il cloro per lo più forma coi singoli metalli molti composti o cloruri, nei quali la relazione in peso tra i componenti si esprime o da

1 eq. del metallo ed 1 eq. di cloro, o da 1 eq. di metallo e $1\ ^1/_2$, 2, 3 eq. di cloro: onde risultano i monocloruri o protocloruri, ed i sesqui-bi-tricloruri.

§. **358. Metalli e bromo. Metalli e iodio.** — L'analogia grandissima, che abbiamo già notata a suo tempo, tra il cloro e questi due corpi metalloidei ci dispensa dal discorrere qui in generale del modo col quale questi si comportano coi metalli. Giova tuttavia rammentare che in confronto dell'affinità del cloro pei metalli, quella del bromo è minore, e più debole ancora quella dell'iodio; ond'è che i ioduri metallici sono decomposti dal bromo e dal cloro, ed i bromuri il sono dal cloro soltanto.

§. **359. Metalli e fluorio.** — Non abbiamo conoscenze esatte intorno all'azione diretta del fluorio sui corpi metallici, e sui fenomeni che accompagnano la sua unione con essi, poichè non è dato aver tra le mani il fluorio puro. Le sperienze di Louyet sembrano dimostrare che esso intacchi tutti i metalli due soli eccettuati, l'oro ed il platino: ciò sarebbe contrario a quanto aveva osservato Davy, il quale decomponendo fluoruro d'argento in un vaso di platino, vide questo metallo rapidamente intaccato e convertito in fluoruro.

Tanta è la forza con cui il fluorio tende ad unirsi ai corpi metallici che quando li incontra ossidati, ne scaccia l'ossigeno e vi si sostituisce. Per tal modo esso svolgendosi in un recipiente di vetro intacca il potassio, il calcio, il silicio, il sodio ecc., radicali dei componenti del vetro, e genera fluoruri, sprigionandone ossigeno siccome osservò Davy.

Ottengonsi facilmente i fluoruri facendo reagire l'acido fluoridrico coi corpi metallici, nel qual caso la formazione del fluoruro è accompagnata da produzione d'idrogeno. Altra volta ad ottenere i fluoruri metallici si ricorre all'azione dell'acido fluoridrico sopra gli ossidi; la reazione è allora accompagnata da produzione d'acqua, che resta inavvertita se adoprasi acido fluoridrico sciolto nell'acqua.

Ad agevolare la produzione dei fluoruri talvolta si mesce acido nitrico all'acido fluoridrico, e si prepara in tal guisa una specie d'acqua regia che più prontamente intacca il metallo. Talvolta finalmente, se il fluoruro metallico che si vuol conseguire è volatile, si fa una mescolanza di fluoruro di calcio ed acido solforico, e vi si aggiunge un ossido del metallo, poscia si scalda il miscuglio: l'ossigeno dell'ossido impiegato va ad ossidare il calcio, che convertito in calce si

unisce all'acido solforico, formando solfato di calce, mentre il fluorio si combina col metallo dell'ossido, generando il fluoruro che per virtù del calore si sprigiona.

Molti fluoruri metallici sono solubili nell'acqua, specialmente se resa acida per addizione d'acido fluoridrico. Taluni poi sciolti nell'acqua pura si decompongono, abbandonano una parte del metallo allo stato d'ossido che combinato con una parte di fluoruro genera un ossifluoruro. Il liquido reso acido fortemente per isolamento d'acido fluoridrico ritiene in soluzione una parte non decomposta del fluoruro.

§. **360**. **Metalli e cianogeno.** — Abbiamo detto a suo tempo (§. 144) che il cianogeno, corpo composto di carbonio e di azoto (C^2Az), si dimostra tuttavia nelle sue reazioni sommamente simile ad un corpo semplice, e specialmente si avvicina ai 4 corpi metalloidei, cloro, bromo, iodio e fluorio. Quest'analogia si mostra evidente nei composti che esso forma coi metalli e che chiamansi cianuri, e nelle reazioni di questi.

Egli è possibile combinare il cianogeno direttamente coi metalli i più elettro-positivi: se si scaldi del potassio in un'atmosfera di gas cianogeno secco e puro, si otterrà la combinazione diretta dei due corpi, e si formerà cianuro di potassio: la quale combinazione si effettua con elevazione di temperatura, sicchè il metallo si fa incandescente, presso a poco come se bruciasse nel gas ossigeno o nel gas cloro.

Colla decomposizione dell'acido cianidrico col mezzo di un metallo sommamente elettro-positivo, si può pure ottenere un cianuro metallico. Così il potassio scaldato entro gas acido cianidrico, produce cianuro di potassio ed idrogeno libero.

Più facile via per ottenere i cianuri metallici ci presta la reazione degli ossidi metallici coll'acido cianidrico. Questa reazione per alcuni ossidi può effettuarsi per via secca; pel maggior numero è agevole quando si proceda per via umida. La potassa e la barita scaldate ad alta temperatura insieme con acido cianidrico, generano cianuri di potassio, di bario, mentre l'idrogeno dell'acido si unisce coll'ossigeno dell'ossido e forma acqua. Per via umida quando si saturi con acido cianidrico la potassa, la soda, la calce, la barita ecc. si ottengono i cianuri dei radicali di quegli ossidi.

Pel maggior numero i cianuri metallici non possono ottenersi coi metodi sovraccennati, sibbene è d'uopo ricorrere alla doppia decomposizione. Quando ad un sale metallico si aggiunge un cianuro solubile (di potassio per esempio) si ottiene per lo più un precipitato di un cianuro del metallo del sale impiegato. Così quando in una soluzione di solfato d'ossido d' argento si versa soluzione di cianuro di potassio, si ha immediatamente un precipitato bianco di cianuro d'argento, mentre il liquido ritiene il potassio ossidato a spese dell'ossido d'argento e combinato coll'acido solforico.

Dei cianuri metallici alcuni, quelli dei metalli più elettro-positivi, sono stabili quando secchi: essi possono resistere a temperature elevate senza decomporsi, purchè non siano in contatto dell'aria, poichè in questo caso essi soffrono un'ossidazione: altri cianuri si decompongono sotto l'azione del calore in azoto che si sviluppa allo stato di gas ed in carburo del metallo, e ciò per isdoppiamento del cianogeno ne' suoi due elementi, azoto e carbonio. Finalmente abbiamo dei cianuri i quali sotto l'azione del calore si decompongono interamente abbandonando cianogeno e lasciando per residuo il metallo ridotto. Tali sono il cianuro di mercurio, il cianuro d'oro.

Tra i cianuri solubili alcuni, come il cianuro di mercurio, sciolti nell'acqua si conservano inalterati: altri per l'incontro soffrono più o meno rapidamente una profonda alterazione, per la quale si mutano in ammoniaca la quale si svolge, ed in un formiato dell'ossido del metallo che era combinato col cianogeno. Così il cianuro di potassio fornisce ammoniaca e formiato di potassa.

I cianuri alcalini sciolti in poca acqua ed abbandonati a contatto dell'aria soffrono un'altra decomposizione, cagionata dall'acido carbonico atmosferico, per la quale da essi si sviluppa acido cianidrico, mentre il metallo si converte in ossido ed in carbonato.

§. **361.** — I cianuri metallici hanno una grande tendenza a combinarsi tra di loro, e formare cianuri doppi; ne serva d'esempio il protocianuro di ferro il quale si combina coi cianuri di potassio, di sodio, di calcio, di rame ecc. e formando una numerosa schiera di doppi cianuri. Alla categoria dei cianuri doppi si riferisce il composto che è conosciuto sotto il nome di azzurro di Berlino, che è una combinazione di protocianuro di ferro con sesquicianuro del medesimo metallo.

Come i cloruri, i bromuri, i ioduri, i fluoruri, i cianuri trattati

con acido solforico o con acido cloridrico generano un idracido, l'acido cianidrico, riconoscibile al suo odore di mandorle amare.

§. **562. Metalli e fosforo.** — Tuttochè il fosforo sia dotato di minore affinità pei metalli che il solfo e l'ossigeno, egli è tuttavia assai facile per lo più il combinarlo con essi, onde nascono i fosfuri metallici. La combinazione ha mestieri d'essere agevolata dal concorso di una temperatura elevata, e sotto l'influenza di questa la combinazione del fosforo col metallo si fa spesso con fenomeni di combustione. In tal guisa si possono ottenere i fosfuri del maggior numero dei metalli, i quali talvolta si mostrano per dir così proclivi a combinarsi più col fosforo che coll'ossigeno; così il platino che non può in modo veruno ossidarsi direttamente, scaldato con fosforo si converte in fosfuro.

Ad ottenere i fosfuri metallici ricorriamo pure spesso all'azione del fosfuro d'idrogeno che si conduce a reagire sugli ossidi. Nel qual caso per iscambio di componenti risulta il fosfuro, mentre si produce acqua. Ovvero portiamo il fosfuro d'idrogeno a reagire coi sali metallici sciolti nell'acqua: la quale reazione tuttavia non può aver effetto, se non per quei metalli i cui fosfuri non sono decomposti dagli acidi in presenza dell'acqua.

Per via secca inoltre si possono spesso ottenere i fosfuri metallici, conducendo il fosforo in vapori sopra gli ossidi metallici scaldati convenientemente, nel qual caso una parte del metallo si cangia in fosfuro, ed una parte dell'ossido si unisce all'acido fosforico che si genera dall'ossigeno ceduto dal metallo convertito in fosfuro, e da una parte del fosforo. Così quando sopra calce infuocata in un tubo conduciamo fosforo in vapori, otteniamo un miscuglio di fosfuro di calcio e di fosfato di calce.

Finalmente se si scalda un fosfato metallico con carbone in vaso chiuso, si otterrà un fosfuro per la contemporanea riduzione tanto dell'acido fosforico quanto del metallo radicale della base.

Medesimamente si ottengono fosfuri quando i metalli si calcinano in vasi chiusi con acido fosforico o con bifosfato di calce misto con carbone: in tali circostanze egli è il carbonio che opera la conversione dell'acido fosforico in fosforo, e quindi la produzione del fosfuro.

§. **363.** — I fosfuri metallici sono solidi; per lo più hanno aspetto metallico, ma sono fragili: il fosforo perciò è pernicioso ai metalli ai quali toglie la duttilità e la malleabilità.

Taluni dei fosfuri metallici perdono una parte del fosforo quando si portano a temperatura molto elevata. Se la calcinazione ha luogo in contatto dell'aria essi si ossidano. La loro ossidazione talvolta ha per effetto la dispersione del fosforo, e la formazione di un ossido metallico: tal altra mentre si ossida il fosforo si forma acido fosforico, che si combina coll'ossido e genera un fosfato.

I fosfuri dei metalli più elettro-positivi decompongono l'acqua anche alla temperatura ordinaria, e generano fosfuro d'idrogeno. La presenza di un acido (cloridrico, solforico) favorisce questa reazione.

L'acido nitrico concentrato, l'acqua regia, ossidano i fosfuri, e convertono il fosforo in acido fosforico, il metallo in ossido, onde emergono fosfati.

§. 364. **Metalli e boro. Metalli e silicio.** — Pochissime sono le nozioni che si posseggono intorno alle combinazioni del boro coi metalli: per la qual cosa noi non ne faremo parola.

Più conosciuti sono i composti di silicio coi metalli, ossia i siliciuri. Si producono questi composti quando si scaldano violentemente i silicati d'ossidi metallici con carbone. Riduconsi in tal caso contemporaneamente il silicio ed il metallo, i quali poi si combinano formando un siliciuro. A tale oggetto richiedesi sempre una temperatura elevatissima. Un misto di un metallo in polvere o limatura, acido silicico, e carbone, assoggettato a forte calore fornisce pure un siliciuro, misto per lo più con un carburo. Egli è in tal guisa che il ferro nell'atto della sua riduzione negli alti forni si unisce ad una sensibile proporzione di silicio che il carbone riduce dai fondenti siliciei: ond'è che nel ferraccio si trova sempre insieme al carburo di ferro del siliciuro di ferro. I siliciuri calcinati all'aria generano silicati per ossidazione contemporanea del silicio e del metallo: trattati con un acido forniscono acido silicico.

§. 365. **Combinazioni dei metalli tra di loro.** — Chiamansi *leghe* quei composti che si ottengono col mezzo dell'unione di due o più corpi metallici. Un nome speciale è da lunga mano consacrato a quelle leghe delle quali fa parte il mercurio, le quali diconsi *amalgame*.

L'importanza di questi composti metallici nelle arti è grandissima, onde è che riputiamo conveniente il dirne ora in modo generico, prima che, discorrendo delle singole leghe, esponiamo le proprietà loro ed i loro usi.

Solidi quali sono naturalmente i metalli (se si eccettui il mercurio),

non sono capaci di unirsi insieme direttamente alla temperatura ordinaria: due masse metalliche possono farsi aderire l'una all'altra per mezzi meccanici, ma unirsi non mai se prima per virtù del calore esse non vengono liquefatte. Il procedimento pertanto che si segue generalmente per la preparazione delle leghe, è quello di fondere insieme i metalli che ne debbono essere i componenti.

Talvolta tuttavia non è necessario che ambidue i metalli provino una compiuta fusione, bastando che l'un d'essi fatto liquido s'applichi sulla superficie avvivata dell'altro; al punto di contatto dei due metalli si effettua allora una combinazione la quale tuttochè poco addentrata nella massa è tuttavia bastevole a tenere strettamente uniti i due metalli. Questo caso si avvera nelle operazioni di stagnatura, di zincatura del ferro, nell'indoratura ed argentatura del rame ecc.

Il mercurio, liquido all'ordinaria temperatura, aggredisce molti metalli senza che riesca necessario dare a questi la liquidità, e con essi si unisce formando le amalgame. Così l'oro, l'argento, lo stagno, il rame ecc. appena tocchi dal mercurio contraggono unione con esso.

Le leghe metalliche si distinguono dal nome dei metalli che insieme vi si uniscono: esse talvolta prendono nelle arti nomi speciali consacrati dall'uso: così chiamasi *bronzo* una lega di rame e stagno, *ottone* una lega di rame e zinco; *pakefong* una lega di rame, zinco e niccolo. Secondo il numero dei metalli insieme uniti le leghe diconsi *binarie, ternarie, quaternarie* ecc.

Ad ottenere le leghe metalliche si ricorre talvolta a mescolanze di corpi, dei quali gli uni già sono metalli puri, gli altri sono ossidi o sali metallici reducibili, e misti con materie riducenti, quale sarebbe il carbone. In tal caso, scaldando il miscuglio operasi la riduzione dell'ossido e la lega si forma. Così mescolando a rame fuso in un crogiuolo la giallamina (carbonato d'ossido di zinco) mista con carbone, e scaldando quindi fortemente il crogiuolo si ottiene la lega di rame e zinco che chiamasi ottone: trattando a temperatura elevata in un crogiuolo un misto di bismuto e bitartrato di potassa si ottiene una lega di bismuto e potassio: quest'ultimo è ridotto dagli elementi dell'acido tartarico. Così ottengonsi pure le leghe di potassio o sodio coll'antimonio, collo stagno ecc.

Non tutti i corpi metallici possono unirsi tra loro e formar leghe, o per dir meglio alcuni non s'uniscono che precariamente. Fusi in-

sieme si possono mantenere in istato di quasi regolare dispersione nella massa che essi costituiscono col mezzo di una incessante agitazione, ma abbandonati a sè si separano. La quale separazione è favorita dalla diversità del punto di fusione dei due metalli e dalla diversità delle loro densità. Egli è appunto ciò che si osserva quando si tenta di ottenere una lega di piombo e zinco. Fusi insieme questi due metalli si separano col riposo e col lento raffreddamento per guisa che alla superficie del bagno metallico si riunisce lo zinco che non ritiene che pochissimo piombo, mentre alla parte inferiore del bagno si raccoglie il piombo non contenente più che tracce di zinco.

§. **366**. — La somiglianza che naturalmente siamo disposti ad ammettere tra i corpi metallici, e la possibilità di unire ad una quantità determinata di un metallo quantità variabilissime di uno o più altri metalli, indusse taluno a credere che l'allegarsi dei metalli potesse assomigliarsi in certa guisa ad una semplice soluzione.

Secondo questa opinione, di due metalli che compongono una lega uno farebbe le parti di sciogliente, l'altro sarebbe il corpo solubile che uniformemente si disperderebbe tra le particelle dell'altro, come lo zucchero si scioglie nell'acqua. Egli è tuttavia più conforme ai fatti l'ammettere che i metalli si uniscano in virtù di quella medesima forza di affinità che produce la combinazione dei corpi eterogenei in masse omogenee.

Alcuni metalli dotati di potere elettrico-negativo, quali sono l'antimonio, l'arsenico, si comportano cogli altri metalli in modo da non lasciar dubbio che l'affinità chimica presieda ai loro connubii. Gli arseniuri e gli antimoniuri metallici esistono in natura e si ottengono coll'arte in proporzioni definite. La formazione delle leghe metalliche è talvolta accompagnata da sviluppamento notevole di calore. Così il platino fondendosi collo stagno genera calore intensissimo; mescolando rame e zinco fusi separatamente, il miscuglio si scalda a segno che una porzione del miscuglio è lanciata fuori del vaso dallo sviluppamento di vapori di zinco. Facendo fondere insieme del piombo con $^1/_4$ del suo volume di sodio la combinazione dei due metalli si effettua con incandescenza.

Questi fenomeni che sono appunto quelli che accompagnano l'opera delle più gagliarde affinità non si osservano così manifesti per altri metalli: ma anche le leghe di questi mostrano ancora tali caratteri che ci persuadono essere esse prodotte da chimica combinazione.

Osservasi infatti che le leghe metalliche posseggono proprietà che non si accordano con quelli dei metalli separati. Così, il rame è sommamente malleabile e duttile, e dotato di poca durezza; lo stagno è più malleabile ancora che il rame, più molle di esso e pieghevole; se si uniscono questi due metalli nelle proporzioni di 80 di rame e 20 di stagno, si ottiene il bronzo delle campane, lega sommamente dura, fragile, sonora, non più nè duttile nè malleabile. Sopra queste rimarchevoli mutazioni che soffrono le proprietà fisiche dei metalli; si fondano particolarmente l'utilità delle leghe nell'industria, e le loro moltissime applicazioni.

Cangiamenti notevoli nel punto di fusione si osservano nei metalli pel fatto dell'unirsi loro in una lega. In generale si può stabilire che il punto di fusione di una lega metallica è inferiore alla media dei punti di fusione dei metalli che la costituiscono presi separatamente, tenuto calcolo della loro quantità relativa; talvolta esso è inferiore al punto di fusione del metallo il più fusibile tra quelli che fanno parte di essa. Un esempio manifesto e sorprendente di questo fatto ce lo offrono le leghe fatte di bismuto, piombo e stagno. I punti di fusione di questi tre metalli sono i seguenti:

Bismuto	+210°
Piombo	334°
Stagno	235°.

Se si fondono insieme 8 parti di bismuto, 5 parti di piombo, 3 parti di stagno, si conseguisce una lega il cui punto di fusione è a +100°. Quando si abbia fusa una massa di piombo argentifero e si abbandoni a lento raffreddamento, osservasi che nella massa metallica si formano abbondanti cristalli i quali nuotano in un bagno di materia non ancora solidificata, e che esige maggior raffreddamento per rappigliarsi. La parte che prima si solidifica è piombo puro, quella che si conserva più a lungo allo stato di liquidità è una lega di piombo ed argento, la quale è più fusibile che il piombo puro, malgrado che l'argento abbia un punto di fusione più elevato di quello del piombo. Il piombo si fonde a +334, l'argento a +1000°. Di questi esempi ne offre gran numero la storia dei metalli.

Un altro fatto rimarchevole, e che conferma l'opinione che i metalli contraggono un'unione chimica, si è la possibilità di sottrarre

ad una lega metallica uno de' suoi componenti col mezzo di un altro metallo che vi si aggiunga e che non sia capace di combinarsi con l'altro metallo, il quale perciò si ricupera come residuo. Ne abbiamo un esempio nella lega di piombo ed argento: quando si fonde piombo argentifero, e vi si aggiunge dello zinco fuso, e con quello si agita per qualche tempo, se la lega ternaria precariamente ottenuta si abbandona a sè, lo zinco si riunirà alla superficie del bagno metallico, trascinando con sè tutto l'argento, o non lasciandone che tracce nel piombo residuo. Il qual fatto sembra indicare una preferenza od una maggiore affinità dell'argento pel zinco che pel piombo.

Nell'unirsi tra di loro, i metalli presentano ora un ravvicinamento di molecole, ora un allontanamento di esse, per modo che la densità della lega risulta ora minore, ora maggiore della densità media dei metalli uniti presi separatamente e tenuto conto delle loro proporzioni. L'esperienza non ha ancora fatto conoscere se tra questo fatto, e la diversa affinità tra i metalli esista una relazione. Si condensano le leghe d'oro con l'argento, il piombo, il bismuto, lo zinco, quelle d'argento col rame, col piombo, collo stagno, col bismuto, collo zinco, coll'antimonio ecc. Per l'incontro v'ha diminuzione di densità nelle leghe dell'oro col rame, col ferro, collo stagno, del platino col rame, dello stagno collo zinco, col piombo, coll'antimonio ecc.

Alcuni fenomeni fisici che le leghe metalliche presentano quando fuse per virtù del calore si abbandonano al raffreddamento persuadono che nel loro solidificarsi si formano composti in proporzioni definite, tuttochè le quantità dei metalli impiegati fossero lontanissime dal rappresentare relazioni di equivalenti. Esperimenti accuratamente condotti dimostrarono, che se, per cagion d'esempio, si renda liquida col calore una lega, comunque fatta a caso, di zinco, stagno e piombo, e mentre essa si raffredda e si solidifica, vi si tenga immerso un termometro, si osserva che la temperatura della lega va abbassandosi regolarmente fino ad un certo segno, poi si fa stazionaria per qualche tempo mentre una parte della lega si rappiglia; poi di nuovo si abbassa, per farsi una seconda volta stazionaria; e così queste vicende si alternano, finchè in un ultimo periodo tutta la lega si rende solida, e sempre ad una determinata temperatura (di $+168^{0}$), che è quella appunto di un composto in proporzioni invariabili dei tre metalli, e corrispondente ad 1 equiv. di zinco, 1 equiv. di piombo, e 6 equiv. di stagno. La temperatura dell'ultima solidificazione di

una lega di stagno e piombo è $+187°$, ed è il punto di solidificazione di un composto di 1 equiv. di piombo e 3 equiv. di stagno.

Questi fatti dimostrano che mentre una lega si fa solida per raffreddamento, si separano in seno ad essa e si solidificano successivamente diversi composti definiti dei metalli che la compongono.

Le suesposte considerazioni concorrenti tutte a provare che i metalli si uniscono per via di chimica affinità non ripugnano tuttavia colla possibilità ben conosciuta di unire parecchi metalli in proporzioni variabilissime. Una lega, per cagion d'esempio, in cui a molto rame sia unita una piccola proporzione di stagno, dovrà considerarsi siccome una massa risultante da una o più leghe di rame o stagno in proporzioni definite, e sciolte o disperse più o meno regolarmente in una soprabbondante quantità di rame.

Quando una lega è formata di metalli dotati di punti di fusione grandemente distanti, si può, quando è fusa, abbandonandola a lento raffreddamento, portarla al punto in cui già siasi solidificato il metallo meno fusibile, e separarne per una specie di decantazione il metallo più fusibile od una lega dotata di maggiore fusibilità che rimane ancor liquida. Egli è a questo fatto che si dà il nome di *liquazione*.

Dalle cose precedentemente dette si deduce che l'ottenere una lega compiutamente omogenea, è cosa grandemente difficile in pratica, sia per la facilità colla quale nella massa metallica liquefatta si separano i metalli in virtù del differente loro punto di fusione, e della loro differente densità, sia a cagione della tendenza che hanno i metalli fusi insieme a formare molte leghe metalliche in proporzioni definite, ma differenti per ciascuna, e che si solidificano a temperature diverse. Una massa alquanto ragguardevole di una lega che strutta per virtù del calore si lasci solidificare lentamente, perde quella omogeneità che avea quando era in piena fusione, ed analizzata nei diversi suoi punti, presenta composizioni le quali grandemente distano le une dalle altre. Così una verga di una lega d'argento e rame non ha la stessa proporzione dei due metalli, alla superficie, nel centro, ai due estremi e nel mezzo.

Le leghe metalliche mostrano maggiore proclività ad ossidarsi che i metalli isolati che le compongono, e questo fatto si manifesta tanto nelle reazioni per via umida quanto in quelle per via secca. Mirabile è il modo di comportarsi del platino quando è unito in una lega col-

l'argento. Il platino isolato resiste indefinitamente all'azione dell'acido nitrico concentratissimo, nè per quanto ci sforziamo di ossidarlo con questo reagente, possiamo ottenere l'intento. Se però esso si trovi unito all'argento in una lega, l'acido nitrico che sovra questa si faccia reagire lo discioglie esso pure insieme col suo compagno. Per via secca la maggiore ossidabilità delle leghe in confronto dei metalli che le compongono è manifestissima. La lega di potassio e stagno quando contiene più di $^1/_5$ del suo peso di potassio, arde spontaneamente in contatto dell'aria. La lega risultante da pesi eguali di stagno e piombo scaldata a calor rosso si accende e continua ad ardere senza che sia mestieri d'ulteriormente scaldarla; e questo è pure un fatto che si aggiunge a conferma di quanto fu detto in precedenza, e che persuade essere le leghe metalliche frutto di chimiche affinità.

§. **367. Composti salini.** — Dalla combinazione dei corpi acidi con le basi emergono quei composti che nel linguaggio chimico chiamansi *sali*. Così si diranno sali le combinazioni ad esempio dell'acido solforico colla potassa, dell'acido nitrico colla calce, dell'acido cloridrico col protossido di ferro ecc. Se non che mentre sotto la denominazione generica di sali si raggruppano corpi congeneri in quanto che hanno per origine la combinazione d'un acido con una base, la natura dei corpi stessi non è per tutti la medesima. E primieramente abbiamo tra i corpi salini quei composti che risultano dalla combinazione di un acido ossigenato con una base ossigenata, nei quali l'acido e la base combinandosi conservano tutti i loro elementi. Così quando si unisce l'acido solforico colla calce si ottiene il sale che chiamasi solfato di calce, in cui trovansi solfo e calcio ed inoltre tutto l'ossigeno dell'acido e della base. Così nel nitrato di barita stanno insieme uniti il bario, l'azoto e l'ossigeno dell'acido nitrico e della barita.

Cosiffatti sali composti da acidi e basi ossigenate sono quelli che più generalmente sono conosciuti e sono quasi il tipo dei composti salini; in questi l'acido e la base hanno comune il componente elettro-negativo, onde essi sono da considerarsi come composti ternarii.

Composti simili ai sali d'acidi e basi ossigenate si formano dalle combinazioni acide del solfo (acidi solfidrico, solfo-arsenioso, solfo-arsenico ecc.) colle basi solforate (solfuro di potassio, solfuro di sodio ecc.). Siffatti sali hanno essi pure una composizione ternaria, ed hanno un elemento che è comune all'acido ed alla base.

Altri composti salini si ottengono, quando ad un ossido metallico potassa, soda, calce, ecc. si unisce uno degli acidi che il cloro, il bromo, il iodio, il fluorio, il solfo, formano coll'idrogeno gli acidi cioè cloridrico, bromidrico, iodidrico, fluoridrico, ecc. Da siffatte unioni emergono composti, i quali per le loro proprietà hanno grande analogia con quelli dei quali abbiamo detto in precedenza, e perciò si ascrivono al novero dei sali. Fu un tempo in cui essi si considerarono diffatto come composti, nei quali si trovassero riuniti l'acido, e l'ossido con tutti i loro elementi: se non che più attento esame dei fatti condusse i chimici a riconoscerne la vera natura, ed a considerarli come composti binarii, nei quali stanno uniti il radicale dell'ossido, potassio, sodio, calcio, ecc. ed il componente elettro-negativo dell'acido impiegato, cloro, bromo, iodio, ecc.; nell'azione infatti degli acidi succitati, e degli ossidi metallici, v' ha scambio di componenti, per modo che si forma acqua dall'idrogeno dell'acido, e dall'ossigeno dell'ossido: onde non rimangono che il metallo, ed il componente elettro-negativo dell'acido, i quali insieme si uniscono, formando un composto binario, un cloruro, o bromuro, o ioduro, ecc. metallico.

Ad una terza categoria di sali debbono poi riferirsi alcuni singolari composti, nei quali due composti binarii aventi in comune il componente loro elettro-positivo (radicale), e diverso il componente elettro-negativo, si uniscono per formare un corpo ternario; così un ossido di un metallo può combinarsi con un cloruro del metallo stesso, con un solfuro, ecc. onde risultano gli ossicloruri, gli ossisolfuri, ecc. Tali composti meno frequenti s' incontrano che i precedenti.

I corpi che si riuniscono sotto il nome generico di sali, sono adunque assai lontani dal presentare quell' analogia di composizione che si converrebbe ai membri d'una stessa famiglia, talchè forse sarebbe miglior partito, o sbandire dal linguaggio chimico la denominazione di sale, o precisarne, meglio che non si possa al presente, la significazione. Ad ogni modo, poichè non è nostro ufficio l'innovare la scienza, ma esporla quale essa è, e farne nostro pro a benefizio della industria, gioverà che esponiamo alcune idee generali intorno all'indole di questi composti.

§. **368**. La combinazione degli acidi colle basi suppone vigente ed attiva una affinità, la quale e nell'atto della combinazione determini

i due corpi ad unirsi, e dopo la combinazione li tenga insieme vincolati. Ora questa affinità non si esercita per tutti i casi colla medesima energia, cosicchè nè tutti gli acidi con eguale affinità si accoppiano alla medesima base, nè tutte le basi egualmente si mostrano disposte a combinarsi col medesimo acido. La quale diversità di affinità non si dimostra tuttavia sempre costante, ma è soggetta bene spesso ad influenze di circostanze estrinseche, ai corpi stessi acidi e basici, che tendono ad unirsi o già sono combinati. Dal diverso grado d'affinità tra gli acidi e le basi si spiegano molti fatti, dei quali traggono grande partito le arti chimiche.

§. **369.** Nel combinarsi degli acidi colle basi ottengonsi i composti salini, nei quali ora interamente scompaiono le reazioni dell'acido, e della base, ora rimangono superstiti le reazioni di quello o di questa. Se prendasi una soluzione di potassa ed entro di essa si instilli dell'acido solforico con precauzione, esplorando colla carta tinta colla curcuma la reazione del liquido su cui si opera, si riconoscerà che a misura che si accresce la proporzione dell'acido, si affievolisce la reazione caratteristica dell'alcali, finchè si giunge ad un punto in cui essa è interamente cessata: a quel segno tutta la potassa è convertita in solfato di potassa, il liquido non contiene nè potassa libera, nè acido solforico libero; esso allora non ha più nessuna reazione, nè sulla carta curcuma, nè sulla carta di tornasole, è in una parola un liquido *neutro*. Colla evaporazione e concentrazione di quel liquido, noi possiamo ottenere con facilità il solfato di potassa isolato, conformato in cristalli regolari, i quali sciolti nell'acqua danno una soluzione egualmente priva d'azione, tanto sulla carta curcuma, quanto sulla carta di tornasole; questo corpo ci rappresenta un esempio di quei sali che chiamansi neutri. Per simile procedimento si ottengono senza difficoltà i sali neutri delle basi potassa, soda, calce, magnesia, ecc. cogli acidi solforico, nitrico, clorico, ecc.

Esaminando la composizione di questi sali, si riconobbe primieramente che la perfetta neutralità non si può ottenere, se non quando l'acido e la base si trovano uniti in una relazione di peso che è invariabile, il qual fatto d'altronde è una dipendenza della legge delle proporzioni definite: in secondo luogo si vide che la succitata relazione è quella appunto, che è tra l'equivalente della base, e l'equivalente dell'acido. Così nel solfato di potassa neutro

per un equivalente di potassa eguale 589, abbiamo 500 d'acido solforico, ossia un equivalente; nel solfato di calce, la medesima quantità d'acido solforico, ossia 500, si combina con 350 di calce, ossia con un equivalente di questa base, ecc. e gli equivalenti di potassa, di calce, ecc. si combinano nei nitrati neutri con 675 d'acido nitrico, nei clorati con 943 d'acido clorico, ecc. Di più se si considera la composizione dei sali mentovati formati da acidi e basi ossigenate, si vede che qualunque sia il valore dell'equivalente delle diverse basi, che si uniscono ad un equivalente di un acido determinato, nei sali neutri che ne risultano, riesce costante la relazione tra la quantità d'ossigeno che è nella base, e la quantità di ossigeno che si trova nell'acido. Così nei solfati neutri trovasi tra l'ossigeno della base e l'ossigeno dell'acido costante la relazione di 100 : 300; nei nitrati neutri quella di 100 : 500; nei clorati quella pure di 100 : 500, ecc.

Quando le suddette basi si combinino con più equivalenti del medesimo acido, che con esse è capace di formare un sale neutro, ne emergono sali, i quali in virtù dell'eccedenza d'acido hanno reazione acida schietta. Se poi un equivalente dell'acido, si combina con più equivalenti di base, produconsi i sali basici, nei quali rinveniamo i caratteri de' corpi basici. Così un equivalente di potassa, e due equivalenti d'acido solforico, producono il bisolfato di potassa, sale acido; un equivalente di acido nitrico, e due equivalenti d'ossido di piombo, producono il nitrato di piombo bibasico.

A giudicare se un sale sia acido neutro o basico, parrebbe dover essere bastante il consultare le sue reazioni; essendochè o la base e l'acido distruggono reciprocamente le loro reazioni, ed il sale è allora a buon diritto da collocarsi tra i neutri; o sono superstiti in esso le qualità acide o basiche, ed in tal caso la nostra mente è disposta a supporre il predominio della base o dell'acido, e rotta in favore di quella o di questo, la relazione di un equivalente ad un equivalente tra i due componenti del sale. Se non che la natura diversa degli acidi, e delle basi fa sì che talvolta, anzi assai spesso si incontrino sali, i quali se per un lato dovrebbero annoverarsi tra i corpi basici, o tra i corpi acidi, per l'altra hanno tale composizione, che ci sforza a riferirli alla famiglia dei sali neutri. Così se ci proviamo a combinare un equivalente di potassa, o di soda, con un equivalente d'acido carbonico, otterremo composti salini, nei quali

superstite rimarrà la reazione caratteristica degli alcali, in quanto che arrosseranno fortemente la tintura di curcuma; se per l'incontro combiniamo con un equivalente d'ossido di rame, un equivalente d'acido solforico, otteniamo un sale in cui si mostrerà ancora la reazione propria degli acidi, e che arrosserà come un acido la tintura di tornasole. Si arroge, che l'esplorazione delle qualità acide o basiche di un corpo, col mezzo delle materie coloranti reagenti del tornasole e della curcuma, allora solo è possibile quando esso è dotato di più o meno notevole solubilità. Ond'è che se a questo criterio ci dovessimo attenere per giudicare se acido basico o neutro è un composto salino, ci troveremmo nell'assoluta impossibilità di risolvere tale questione, ogni qual volta ci si presenta un sale affatto insolubile, quale sarebbe per cagion d'esempio il solfato di barita, nella stessa guisa che per i composti ossigenati, binarii, insolubili, la basicità e l'acidità non si possono riconoscere colla carta curcuma e colla carta di tornasole. Da questi fatti deduciamo che a stabilire la neutralità di un composto salino, meglio che le reazioni sulle carte reagenti si consulterà la composizione loro, ossia la relazione in equivalenti tra l'acido e la base. Diremo adunque sali neutri quelli nei quali un equivalente di base è combinato con un equivalente d'acido; sali basici quelli che per un equivalente d'acido, contengono due o più equivalenti di base; e sali acidi quelli nei quali per l'incontro un equivalente di base è combinato con due o più equivalenti d'acido.

Le cose precedentemente esposte non presentano difficoltà veruna, quando si esaminino solo i sali delle basi, aventi per formola generale MO, ossia i protossidi dei metalli. Ma quando si faccia passo ai sali aventi per basi i sesquiossidi, la cui formola generale è M^2O^3, esse non si mostrano egualmente chiare. Per questi sali, i quali godono tutti di sensibile reazione acida alle carte di prova, il criterio della neutralità si cerca unicamente nella relazione tra l'ossigeno della base, e quello dell'acido, ed essi diconsi neutri, quando tale relazione è appunto quella che si osserva nei sali neutri, che i medesimi loro acidi formano combinandosi coi protossidi; così chiamerannosi solfati neutri dei sesquiossidi, quelli nei quali la relazione tra l'ossigeno della base M^2O^3, e l'ossigeno dell'acido è espressa da 1 : 3 nitrati neutri dei sesquiossidi, quelli nei quali la relazione suddetta è ancora come nei sali neutri dei protossidi come 1 : 5, ecc. Se poi queste relazioni variano in favore dell'ossigeno della base, o di quello

dell'acido, si avranno sali basici o sali acidi. Così la formola generica dei solfati neutri dei sesquiossidi sarà $M^2O^3,3(SO^3)$, quella dei nitrati neutri sarà $M^2O^3,3(AzO^5)$, ecc. I solfati bibasici dei sesquiossidi, avranno poi la formola generica $2M^2O^3,3(SO^3)$, i solfati acidi o bisolfati, avranno la formola $M^2O^3,6(SO^3)$, ecc.

Come si comportino gli idracidi cogli ossidi metallici, fu già detto in precedenza; quando pertanto un ossido metallico, venga a contatto d'uno di questi acidi, cloridrico, bromidrico, ecc. avrà luogo uno scambio di componenti tra quello e questo, da cui sorgerà un cloruro, un bromuro, ecc. metallico. La quantità dell'acido che può reagire coll'ossido, è in tal caso limitata dal numero degli equivalenti d'ossigeno, che si contengono nell'equivalente dell'ossido, dovendo farsi scambio di componenti tra quello e questo, onde risulti un cloruro, o bromuro, o ioduro che corrisponda all'ossido. Egual maniera di reagire si osserva quando è l'acido solfidrico, che opera sopra un ossido metallico. In questa categoria di sali adunque non possiamo rinvenire sali acidi o sali basici, che si possano paragonare ai sali acidi e basici della categoria precedente.

§. **369** *bis.*—Le combinazioni degli ossidi e degli acidi ottengonsi talvolta per via umida, tal altra per via secca; se l'acido e la base sono solubili, la prima via riesce facilissima, e per ottenere l'intento nell'altra operazione si richiede che la mescolanza delle soluzioni di quello e di questa. Se il prodotto è solubile, il liquido conserva la sua trasparenza, e tiene in soluzione il nuovo corpo; se il sale che si genera è insolubile, fassi in seno al liquido un precipitato.

Facilmente si ottengono per via umida altresì i sali delle basi insolubili col mezzo degli acidi solubili, specialmente quando il sale che ne risulta, è esso pure dotato di solubilità. Egualmente una base solubile molto energica, può per via umida salificarsi da un acido per se stesso insolubile. In generale però queste reazioni riescono sommamente lunghe e difficili, e richieggono per lo più che il corpo reagente solubile si adoperi in eccedenza, e si favorisca la sua azione col soccorso del calore.

Per via secca ottengonsi le combinazioni saline degli acidi e delle basi, quando ambidue questi corpi sono capaci di generare un prodotto fusibile. Le combinazioni della silice con gli ossidi metallici, o silicati, sono un esempio di composti ottenuti per questa guisa. I sali che così si ottengono possono essere solubili od insolubili nell'acqua,

secondo la natura dei loro componenti, e secondo la diversa proporzione di questi.

§. 370. **Azione dell'acqua sui sali.** — Speciale considerazione merita la maniera di comportarsi dei corpi salini coll'acqua. Questo liquido opera sopra essi o come semplice sciogliente, o con essi combinandosi e formando degli idrati.

Abbiamo già parlato della soluzione nelle nozioni preliminari, §. 16, ed abbiamo già esposti alcuni suoi particolari. Ond'è che poco ora ci rimane a dire sovra questo argomento. È però mestieri che qui ricordiamo un fatto singolare, il quale appartiene specialmente alla soluzione dei corpi salini, e questo è l'abbassamento di temperatura che si produce, allorquando un sale si scioglie nell'acqua. Si ponga acqua entro un recipiente, e vi si aggiunga sale marino, o nitrato di potassa, o nitrato d'ammoniaca od altro sale solubile; si agiti il miscuglio per accelerare la soluzione, e si avrà un abbassamento ragguardevole di temperatura, sensibile al termometro non solo, ma anche alla mano. Sciolgasi una parte di nitrato d'ammoniaca in una parte d'acqua, se la temperatura iniziale del miscuglio è +10°, fatta la soluzione la sua temperatura si troverà —15°; una parte di nitrato d'ammoniaca ed una parte di carbonato di soda, sciogliendosi in una parte d'acqua producono un freddo di — 13°, se la temperatura iniziale è di +10°. La ragione di questo fatto sta nell'assorbimento di calore che si produce semprechè un corpo solido si fa liquido (V. §. 62).

La solubilità di un corpo salino cresce in generale col crescere della temperatura a cui si porta il liquido sciogliente. Un peso determinato d'acqua scioglierà adunque minor quantità di un sale alla temperatura ordinaria, che non ne scioglierà ad una temperatura di +50°, o +70° o +100°. Per ciascuna temperatura tuttavia è limitata e definita la quantità di un sale, che l'acqua può sciogliere. Così, 100 d'acqua a +5,01°, sciolgono 16,72 di nitrato di potassa, a +35,13° ne sciolgonò 54,82, ecc. Chiamasi saturazione quello stato dell'acqua, la quale ha sciolto di un corpo salino quel tanto che può sciogliere a temperatura determinata; a tal punto essa potrebbe rimanere in contatto con un'eccedenza del sale stesso, ma non ne scioglierebbe maggiormente. Quando adunque si parli di una soluzione satura, fa d'uopo si indichi la temperatura a cui essa si ottenne.

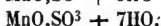
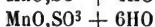
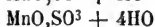
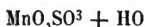
La regola generale che i sali sieno più solubili a caldo che a freddo, va soggetta ad alcune eccezioni. Abbiamo tra i sali il cloruro di sodio, il quale presenta pressochè la stessa solubilità alla temperatura ordinaria, ed a temperature elevate. 100 d'acqua sciolgono a +13,89„ 35,81 di questo sale, a +59,93° ne sciolgono 37,14; la differenza è assai piccola nella solubilità, tuttochè assai grande sia il divario delle temperature. Talun sale presenta ancora il fatto singolare che la sua solubilità cresca fino ad un certo segno col crescere della temperatura, e quindi a temperature ancora crescenti diminuisca sensibilmente. Tale è il solfato di soda, la cui solubilità massima è a +32,73°, e diminuisce a temperature inferiori o superiori. Finalmente alcuni sali presentano questa anomalia, che la loro solubilità si mostri maggiore alle basse temperature, e minore alle elevate. Citeremo tra i sali più conosciuti il solfato di calce, e tra quelli che le arti impiegano lo stannato di soda; le soluzioni limpide di questi sali, ottenute a temperature inferiori a +100°, si intorbidano quando si scaldano, e nuovamente si fanno limpide pel raffreddamento.

Dalle soluzioni dei sali noi possiamo ricavar questi allo stato solido, e per lo più sotto forma di poliedri regolari trasparenti, che chiamansi cristalli. E ciò otteniamo sia raffreddando le soluzioni sature e preparate a caldo, nel qual caso si separa in seno ad esso quel tanto del sale che era tenuto in soluzione, in virtù della maggior forza sciogliente procurata dal calore, sia determinando l'eliminazione di una parte del liquido sciogliente col mezzo della evaporazione: la quale o si ottiene rapida per mezzo del calore, o si procura lenta e spontanea, ponendo il liquido in ampii recipienti esposti all'aria liberamente circolante. Una soluzione satura di nitro fatta a temperatura di +100°, depone raffreddandosi lunghi e voluminosi cristalli di nitro. Una soluzione di sale marino che si faccia bollire in una caldaia, dopo breve tempo si copre di una crosta di piccoli cristalli di sale, i quali dopo breve tempo si precipitano in fondo della caldaia, facendovi una posatura. La stessa soluzione di sale marino esposta all'aria libera, siccome si pratica nelle saline, si evapora lentamente, e depone grossi cristalli di sale sul fondo dei bacini che la contengono.

Noi possiam pure in alcuni casi speciali determinare la separazione

di un sale da una soluzione, aggiungendo a questa un liquido che renda l'acqua meno atta allo scioliere: così se ad una soluzione di nitrato di potassa, aggiungiamo alcool concentrato, ne separiamo tosto una parte del sale in cristalli; l'addizione d'acido nitrico concentrato ad una soluzione di nitrato di barita, fa sì che questo in gran parte abbandoni il liquido sotto forma di piccoli cristallini.

I sali nel cristallizzare nell'acqua ritengono talvolta del liquido sciogliente interposto meccanicamente nella loro massa, e questa può trovarvisi in maggiore o minore proporzione, secondochè maggiore o minore è il volume dei cristalli. Ma oltre a ciò molti sali cristallizzando nell'acqua, ne prendono con sè una quantità determinata, che con essi sta combinata formando varii composti chimici che si chiamano idrati. Il solfato di ferro, il solfato di rame, il doppio solfato di potassa e di allumina cristallizzano combinandosi con determinati numeri di equivalenti d'acqua. Chiamasi questa acqua di cristallizzazione od acqua d'idratazione. Un medesimo sale può prendere con sè in combinazione numeri diversi di equivalenti d'acqua, e costituire perciò idrati diversi. Così il solfato di protossido di manganese, può combinarsi cristallizzando con 1, 4, 6, 7 equivalenti di acqua, prendendo le composizioni indicate dalle formole seguenti:

$$MnO,SO^3 + HO$$
$$MnO,SO^3 + 4HO$$
$$MnO,SO^3 + 6HO$$
$$MnO,SO^3 + 7HO.$$

Il solfato di soda può prendere ora 10, ora 7 equivalenti d'acqua.

Il diverso grado di idratazione del sale che cristallizza, dipende dalla diversa temperatura a cui si opera la cristallizzazione, essendochè a determinate temperature corrisponde un determinato grado di idratazione. Così il solfato di protossido di manganese cristallizza con 7 equivalenti d'acqua quando si separa da una soluzione raffreddata al disotto di $+6^\circ$: da un liquido che abbia una temperatura tra $+6^\circ$ e $+20^\circ$, esso si separa con 6 equivalenti d'acqua: ritiene poi 4 equiv. d'acqua se la temperatura della soluzione è tra $+20^\circ$ e $+30^\circ$, e non ritiene che 1 equiv. d'acqua se cristallizza a temperatura di $+120^\circ$.

Quando un sale cristallizza con un certo numero di equivalenti di acqua, noi possiamo discacciar questa col mezzo del calore, e ridurre

l'idrato a minor grado di idratazione, o scacciando tutta l'acqua possiamo portarlo ad essere anidro.

Se noi collochiamo il solfato di manganese MnO,SO^3, $7HO$ in luogo la cui temperatura si conservi costante a $+10°$, in breve lo vediamo sfiorirsi, perdere la trasparenza, diminuir di peso e ridursi alla composizione dell'idrato a 6 equiv. d'acqua, MnO,SO^3, $6HO$. Se questo sale si espone a temperatura continuata di $+30°$, esso perderà 2 equiv. d'acqua e si convertirà in un idrato MnO,SO^3, $4HO$. Se questo poi si scalda a $+100°$ all'incirca, se ne scacceranno 3 equiv. di acqua, ed esso si ridurrà alla composizione $MnO,SO^3 + HO$; l'ultimo equivalente d'acqua potrà essere discacciato dal sale colla temperatura continuata di $+250°$.

La disidratazione compiuta dei sali esige per lo più una temperatura alquanto elevata : per essa spesso il sale si strugge e si rigonfia schiumoso, sciolto quale è nell'acqua di idratazione. Talvolta si fa spugnoso e leggero, mentre tutta l'acqua si discaccia ed il sale si solidifica. Un esempio luminoso di questo fatto il presenta il solfato doppio di allumina e potassa.

Nell'atto in cui l'acqua interposta si discaccia per la forza del calore, avviene bene spesso che il sale scoppietti lanciando qua e là scaglie e frammenti della sua massa, che la forza elastica dell'acqua che si evapora, divelle le une alle altre : questo fenomeno è quello che prende il nome di *decrepitazione*. Rimarchevole per questo lato è il cloruro di sodio o sale marino, il quale, quando è in grossi cristalli scaldato convenientemente, dà in iscoppi assai fragorosi.

Non sempre tuttavia l'acqua interposta cagiona questo fenomeno: il nitrato di potassa, contenente acqua d'interposizione, si essicca senza fragore. D'altra parte si conoscono sali, i quali decrepitano senza che di questo fatto accagionar si possa l'eliminazione d'acqua che essi non contengano. In tal caso la decrepitazione vuolsi attribuire ora ad irregolare diffusione del calore nella massa salina, e pertanto a dilatazioni diseguali, per le quali le parti riscaldate si disgiungono da quelle che non sono ancora invase dal calore; ora a mutazione fisica avvenuta nell'accozzamento delle molecole del sale, le quali, cessando dalla primitiva loro disposizione, si compongono a nuova forma cristallina. L'*arragonite* (carbonato di calce prismatico) sottoposto all'azione del calore, decrepita, e si risolve in minuti cristalli di carbonato calcare romboidale (*spato d'Islanda*).

I sali o naturalmente anidri, o privati d'acqua per virtù di temperatura elevata, per lo più per violento riscaldamento si portano a fusione, la quale chiamasi *fusione ignea*. La temperatura a cui questa si produce è varia secondo i sali diversi, ma sempre assai elevata.

Quando i sali fusi pel calore si abbandonano a lento raffreddamento, spesso, solidificandosi, si conformano in massa dotata di struttura cristallina. Il sale marino o cloruro di sodio, il clorato di potassa ed altri molti presentano evidentissimo questo fatto.

Fra i sali fusibili alcuni presentano questa singolare qualità, che conservano una perfetta trasparenza nell'atto della solidificazione, e si mostrano amorfi: ma abbandonati a se stessi soggiaciono ad una manifesta modificazione nella loro molecolare struttura, sicchè in essi si sviluppano lentamente nuclei cristallini, i quali a poco a poco si ingrossano e vestono forme regolari. Un esempio manifesto di questo fenomeno il presentano i silicati. Le scorie degli alti forni, il vetro ordinario sono in questo caso. Egli è a questa cagione che debbesi attribuire il farsi opachi i vetri delle nostre finestre, per lungo soggiorno nei magazzeni ecc. I tubi di vetro, dei quali si servono i chimici nei loro laboratorii, presentano spesso questa mutazione di struttura, che li rende inetti agli usi loro, e fa sì che più non si possono lavorare alla lampada.

Non è mestieri che diciamo alcuni sali decomporsi quando vengono a soggiacere ad elevate temperature. Il modo col quale essi si decompongono varia assai secondo la natura dei loro componenti; ed i risultamenti, che per questo modo di decomposizione si ottengono, sono svariatissimi; di questo argomento diremo quando terremo discorso di ciascun sale in particolare.

I sali anidri solubili, posti a contatto coll'acqua, vi si sciolgono: ma prima si idratano. Questo fatto si rende manifesto dalla elevazione di temperatura che si mostra al primo contatto loro coll'acqua. Abbiasi cloruro di calcio perfettamente anidro, e si bagni con acqua tenendovi immerso un termometro, e tosto si vedrà la colonna indicatrice di questo strumento segnare una notevole elevazione di temperatura, la quale d'altronde potrà essere altresì sensibile alla mano applicata sulle pareti del recipiente in cui si opera. I sali adunque che sono capaci di idratazione, non producono freddo sciogliendosi, che quando già sono idratati: se sono anidri, producono calore pel fatto della loro combinazione coll'acqua, il

qual calore rende insensibile l'abbassamento di temperatura che si dovrebbe cagionare dal passaggio del sale allo stato di corpo liquido. Il cloruro di calcio cristallizzato produce, sciogliendosi nell'acqua, un notevole abbassamento di temperatura.

Come nello sciogliersi di un sale v'ha assorbimento di calore e perciò produzione di freddo, così nel fatto opposto, ossia nella cristallizzazione di un sale, v'ha sprigionamento di calore. Una soluzione di solfato di soda concentrata e fatta a caldo, che si lasci raffreddare lentamente senza urti o scosse di sorta, si mantiene liquida e non cristallizza. Essa giunge ad avere la temperatura dell'ambiente senza deporre cristalli. A tal segno se si immerge entro di essa un termometro, e quindi coll'urto meccanico se ne determina la cristallizzazione, si scorge il termometro salire immediatamente, e non discender più se non quando la formazione dei cristalli ha cessato.

Alcuni sali estratti trasparenti dalla soluzione in cui si deposero, se si lasciano esposti all'aria perdono in tutto od in parte la loro acqua di cristallizzazione e sfioriscono. Cotesti chiamansi sali *efflorescenti*. Altri per l'incontro, avidi d'acqua, l'assorbono dall'aria atmosferica e si risolvono in liquido; essi prendono l'epiteto di *deliquescenti*.

Le soluzioni dei corpi salini hanno un punto di bollizione superiore a quello che compete all'acqua. Ricordiamo a questo proposito che, parlando della bollizione dell'acqua (§. 61 e 179), abbiam detto che nelle condizioni normali di pressione atmosferica l'acqua bolle a temperatura costante, che è quella di $+100°$. Questa temperatura tuttavia è quella dell'acqua pura. Le soluzioni sature dei sali hanno un punto di bollizione più elevato in grazia della forza per la quale l'acqua sta vincolata al sale sciolto, che è la stessa forza per cui essa esercita la sua azione sciogliente. Diamo qui alcuni numeri che indicano la temperatura alla quale bollono alcune soluzioni saline sature.

Nome dei Sali	Quantità di sale in 100 parti d'acqua.	Temperatura della bollizione.
Clorato di potassa . . .	61,5	104,2
Clorato di bario . . .	60,1	104,4
Carbonato di soda . . .	48,5	104,6
Cloruro di potassio . .	49,4	108,3

Nome dei Sali.	Quantità di sale in 100 parti d'acqua.	Temperatura della bollizione.
Cloruro di sodio . . .	41,2	108,4
Cloridrato d'ammoniaca .	88,9	114,2
Nitrato di potassa . . .	335,1	115,9
Cloruro di stronzio . . .	117,5	117,8
Nitrato di soda	224,8	121,0
Carbonato di potassa . .	205,0	135,0
Nitrato di calce	362,0	151,0
Cloruro di calcio . . .	325,0	179,5.

La differenza notevole che è tra il punto della bollizione di queste soluzioni e quello dell'acqua pura spiega come gravissime riescano sempre le scottature che si cagionano da tali soluzioni bollenti, e rapidamente passino alla distruzione delle parti scottate. Delle soluzioni saline bollenti si servono ben sovente i chimici per procurarsi bagni, dei quali la temperatura sia costante, e superiore a quella della bollizione dell'acqua pura.

§. **371.**—Dobbiamo qui accennare ad un fatto degno di attenzione nella storia della solubilità dei sali. Una soluzione satura di un sale mentre rifiuta di sciogliere una nuova quantità del sale stesso, è tuttavia talvolta capace di prendere in soluzione una quantità ragguardevole d'uno o di più altri sali. Manifesto esempio di questo fatto lo presenta il nitrato di potassa, la cui soluzione satura scioglie ancora in proporzione assai grande il cloruro di sodio; e quel che più fa meraviglia, essa può ancora, dopo avere sciolto il cloruro di sodio, sciogliere nuova quantità, tuttochè non grande, di nitrato di potassa.

Egli accade per l'incontro talvolta che, sciogliendo un sale in una soluzione satura di un altro sale, una parte di questo si precipita. Così l'addizione di cloruro di potassio ad una soluzione satura di nitrato di potassa fa sì che una parte di questo si precipiti sotto forma di piccoli cristalli: e finalmente egli accade pure che, mescendo due soluzioni sature di due sali diversi, uno di questi si precipiti in gran parte: per tal modo, una soluzione di cloruro di magnesio molto concentrata precipita il sale marino da una soluzione concentrata di questo sale. Di questi fatti, dei quali traggono singolar partito le arti chimiche, la ragione sta nell'essere o no capaci i sali,

contemporaneamente sciolti, di reciprocamente reagire e decomporsi dando origine a nuovi sali più solubili. Così il nitrato di potassa ed il cloruro di sodio, quando si trovano nello stesso liquido, si convertono in cloruro di potassio e nitrato di soda, sali più solubili dei precedenti. Per l' incontro se si mescono cloruro di potassio e nitrato di potassa , o cloruro di magnesio e cloruro di sodio, nissuna decomposizione può aver luogo, e la solubilità dei due sali si riduce a far sì che l'uno d'essi si sostituisca nella soluzione ad una parte dell'altro (1).

Allorquando molti sali siano contemporaneamente sciolti nell'acqua, e siano di tal natura da non decomporsi reciprocamente, e perciò non dare origine a nuovi composti salini, egli riesce per lo più possibile il separarli l'uno dall'altro portando la soluzione a tali condizioni di concentrazione e di temperatura, che favoriscano la cristallizzazione ora di questo ora di quello.

Abbiansi per esempio contemporaneamente sale marino e solfato di soda in una soluzione: si potrà, evaporando questa mercè la bollizione, portarla a tal segno di concentrazione, che il sale marino vi si deponga per rapida cristallizzazione, mentre il solfato di soda, molto più solubile che il sale marino, e più solubile a caldo che a freddo, resta nel liquido, Dopo la separazione di una parte del sale marino si raffreddi la soluzione, e si otterrà la deposizione di cristalli di solfato di soda, mentre nelle acque madri rimane la porzione di cloruro di sodio che non è ancora eliminata nella prima operazione.

L'acqua con cui si scioglie un sale, è capace talvolta di determinarne la decomposizione. Alcuni sali non possono sciogliersi nell'acqua senza sdoppiarsi in un sale basico insolubile o poco solubile che si precipita, ed in un sale acido che rimane in soluzione: egli è appunto ciò che accade col nitrato di bismuto, a cagion di esempio, il quale si risolve in un nitratò insolubile con eccedenza di base, ed un nitrato solubile con acido in eccesso. Lo stesso dicasi del solfato di biossido di mercurio, il quale si risolve per la

(1) In alcuni casi tuttavia la presenza di un sale accresce la solubilità di un altro, senza che tra questo e quello si possa ammettere una chimica reazione. Il solfato di potassa si scioglie in maggior quantità in un'acqua contenente solfato di soda, che nell'acqua pura: forse si forma un solfato doppio più solubile che il solfato di potassa?

sua diluzione in molt'acqua, in solfato acido solubile ed in solfato basico insolubile.

Alcuni cloruri presentano pure questo fenomeno, come per cagion d'esempio il cloruro d'antimonio, il quale, sciolto in molt'acqua, si risolve in ossicloruro che si precipita, mentre una parte del cloro convertito in acido cloridrico, e sciolto nel liquido, a cui comunica una reazione grandemente acida, ritiene in soluzione una parte del cloruro non decomposto.

§. **372. Azione degli acidi sui corpi salini.** — Quando ad un corpo salino sciolto nell'acqua si aggiunge una nuova quantità dell'acido medesimo che si contiene nel sale, più casi possono avverarsi, che non si possono prevedere a priori, ma che dipendono dalla diversa natura dei corpi sui quali si opera.

Talvolta l'acido non induce nissuna mutazione sensibile nel sale, e solo ne agevola o ne rende meno facile la soluzione. Così l'acido nitrico scema la solubilità del nitrato di piombo, del nitrato di barita ecc.; l'acqua, resa fortemente acida per addizione d'acido solforico, scioglie più facilmente il solfato di piombo che l'acqua pura.

Talvolta la natura del sale è mutata, in quanto che per l'acido aggiunto un sale basico può diventar neutro, ed un sale neutro può mutarsi in un sale acido. Il nitrato bibasico di piombo $2(PbO), AzO^5$, diventa, per addizione di acido nitrico, nitrato neutro PbO, AzO^5. Il solfato neutro di soda NaO,SO^3 diventa solfato acido o bisolfato $NaO,2SO^3$, per l'addizione di nuovo acido solforico. I fenomeni che si mostrano nel liquido in cui si fanno queste reazioni dipendono dalla natura dei corpi sui quali si opera. In generale, essendo i sali neutri più solubili dei basici, i sali acidi più solubili dei neutri, l'addizione dell'acido non produce per lo più nissuna precipitazione: in alcuni casi speciali il nuovo sale generato dall'acido aggiunto, perchè meno solubile, si precipita: così l'addizione dell'acido tartarico ad una soluzione di tartrato neutro di potassa vi genera un precipitato di bitartrato di potassa.

Quando l'acido che si aggiunge ad una soluzione di un sale è diverso da quello che già è in questo combinato colla base, più casi si possono avverare. E primieramente non è infrequente il caso in cui la presenza del nuovo acido non cagioni alterazione di sorta nel sale sciolto. Il liquido può allora considerarsi come una

soluzione del sale primitivo, resa acida per l'addizione dell'acido sopraggiunto. Così si può saturare d'acido carbonico una soluzione di nitrato di barita, senza che si osservi pur traccia di separazione di carbonato di barita. Questo fatto si avvera semprechè l'acido aggiunto è assai meno energico di quello che è già combinato colla base.

In molti casi per l'incontro il nuovo acido posto a contatto col composto salino, opera sovr'esso per la sua preponderante affinità verso la base, discacciandone l'acido e formando un nuovo sale. Già dicemmo altra volta, §. 26, queste decomposizioni riferirsi a quella classe di fenomeni che si attribuiscono alla *affinità elettiva semplice.*

L'esperienza ha dimostrato che alcune condizioni intrinseche od estrinseche ai corpi reagenti sono favorevoli alla decomposizione del sale per opera dell'acido sopraggiunto, e ponderate le quali si può prevedere che essa dovrà effettuarsi,

1° Quando l'acido che si aggiunge alla soluzione salina è o fisso o meno volatile dell' acido del sale, avrà luogo la decomposizione. Un carbonato sarà sempre decomposto dagli acidi nitrico, solforico, cloridrico ecc., poichè l'acido carbonico è, come corpo gasoso, spinto dalla natura sua stessa a prendere lo stato elastico. Gli acetati, i nitrati sono decomposti dall'acido solforico, poichè gli acidi acetico e nitrico sono assai più volatili che non è l'acido solforico. Queste decomposizioni, come è naturale, sono poi sommamente facilitate quando concorra l'azione del calore, da cui si aumenta considerevolmente la tensione dei corpi volatili. Egli è su questo fatto che si fonda la preparazione degli acidi nitrico, acetico ecc.

2° Quando l'acido del sale e l'acido sopraggiunto sono ambidue gasosi e poco diversi quanto alle loro affinità per la base del sale, la decomposizione avrà luogo purchè il nuovo acido predomini per la sua massa. L'acido carbonico e l'acido solfidrico sono acidi deboli ambidue, ed ambidue gasosi: se in una soluzione di un carbonato alcalino (di potassa o di soda) si faccia giungere una corrente continuata ed energica d'acido solfidrico, si otterrà decomposizione del carbonato, e produzione di un solfidrato di solfuro alcalino (di potassio o di sodio). Se per l'incontro in una soluzione di uno di questi ultimi sali si conduca una corrente continuata d'acido carbonico, si otterrà formazione di un carbonato alcalino, e sprigionamento d'acido solfidrico.

3°. V'ha sempre decomposizione quando l'acido che si aggiunge

ad un sale è capace di produrre colla base di questo un sale insolubile affatto, o meno solubile dell'acido che è in combinazione nel sale su cui si opera. Se ad una soluzione di nitrato di barita o di nitrato d'ossido di piombo si aggiunge acido solforico, si avrà immediatamente un precipitato di solfato di barita o di solfato d'ossido di piombo, sali ambidue insolubili. Quando ad una soluzione di acetato di potassa si aggiunga acido tartarico in eccesso, si avrà isolamento d'acido acetico e formazione di bitartrato di potassa, sale il quale, tuttochè sia solubile sensibilmente nell'acqua, è assai meno solubile tuttavia che l'acido acetico.

La natura di questa maniera di decomposizione ci fa comprendere come variando di veicoli si possano con gli uni ottenere decomposizioni che con altri non si potrebbero conseguire. Ne abbiamo un esempio nella maniera di comportarsi dell'acetato di potassa coll'acido carbonico. Sciolto questo sale nell'acqua non è decomposto da una corrente d'acido carbonico, che anzi nell'acqua l'acido acetico decomporrebbe il carbonato di potassa discacciandone l'acido carbonico. Cr bene, se l'acetato di potassa si sciolga nello spirito di vino, e per entro alla soluzione si faccia passare una corrente d'acido carbonico, si avrà tosto una decomposizione per la quale l'acido acetico verrà discacciato dall'acido carbonico, e si formerà carbonato di potassa che si precipiterà.

4º Finalmente si ha decomposizione quando l'acido del sale su cui si opera è insolubile o poco solubile, mentre il sale che può farsi dal nuovo acido e dalla base del sale è solubile nel veicolo in cui ha luogo la reazione.

Così se sciolgasi borato di soda entro acqua ed alla soluzione si aggiunga acido solforico, si otterrà solfato di soda in soluzione, e l'acido borico si precipiterà: così decomponendo silicato di potassa con acido nitrico otteniamo nitrato di potassa ed acido silicico che si separa in seno al liquido sotto forma di un precipitato. Versando acido solforico in una soluzione di stannato di soda si ottiene solfato di soda che rimane sciolto nell'acqua, ed acido stannico che si precipita.

§. **373. Azione delle basi sui composti salini.** — Quando ad un sale sciolto nell'acqua si aggiunge una nuova proporzione della medesima sua base, più casi si possono presentare. Talvolta l'eccesso di base non altera in nulla la natura e la composizione del sale.

Ad esempio l'addizione di potassa caustica in eccedenza non muta nè punto nè poco la composizione del nitrato di potassa, il quale da quella sua soluzione, tuttochè resa potentemente alcalina per l'eccedenza di base, si può tuttavia ricuperare immutato. Il sale sciolto soffre mutazione nella sua composizione quando, essendo esso neutro, la sua base è nel novero di quelle che tendono a formare un sale basico. Così se poniamo del nitrato neutro di piombo, o dell'acetato neutro di piombo in contatto con litargirio, questo si scioglierà e genererà nitrato od acetato di piombo basico. Soffrono pure alterazione nella loro composizione i sali acidi quando vengono a contatto con una nuova proporzione della medesima loro base, la quale saturando l'acido eccedente, li converte in sali neutri. Egli è per tal guisa che il bicarbonato di calce unendosi a nuova calce si muta in carbonato neutro; che il bisolfato di potassa per l'addizione di nuova potassa si trasforma in solfato neutro ecc. Nelle quali mutazioni di saturazione dell'acido la solubilità del sale può mirabilmente cangiarsi: così mentre il bicarbonato di calce è assai solubile nell'acqua, se per addizione di nuova calce esso passa a carbonato neutro, la sua solubilità si diminuisce d'assai, ond'è che l'acqua di calce genera un precipitato entro la soluzione del detto bicarbonato: per l'incontro il bicarbonato di potassa poco solubile nell'acqua, per nuova addizione di potassa si fa solubilissimo convertendosi in carbonato neutro.

Se ad un sale si aggiunge una base diversa dalla sua, può accadere che nulla sia la decomposizione, ed il sale sensibilmente si conservi inalterato, siccome avviene quando, per cagion d'esempio, si aggiunge ammoniaca ad una soluzione di solfato di potassa: questo sale non soffre dalla nuova base mutazione di sorta, e scacciata l'ammoniaca pel calore si può ricuperare quale esso era precedentemente. Spesso tuttavia la nuova base decompone il sale, ne scaccia la base e si combina coll'acido formando un nuovo sale. Or ecco le condizioni che l'esperienza dimostrò favorevoli a tal maniera di decomposizione.

1° Quando la base del sale è volatile e quella che sopraggiunge è fissa o meno volatile: in questo caso la base del sale si sprigiona allo stato di gas o di vapore secondo la sua natura. Tutti i sali ammoniacali presentano questo comune carattere che la loro base, l'ammoniaca, ne è discacciata dalla potassa, dalla soda, dalla calce

ecc. L'azione del calore favorisce ed accelera questo genere di decomposizione, perciocchè concorre ad accrescere la volatilità della base.

2° Quando la nuova base è capace di formare coll'acido del sale, un nuovo composto insolubile o poco solubile. Così in tutti i solfati solubili la barita caustica produce un precipitato bianco granoso, che è di solfato di barita, e che è insolubile affatto nell'acqua, mentre la base rimane isolata. Una soluzione pertanto di solfato di potassa darà col mezzo della barita un precipitato di solfato di barita, mentre nel liquido resterà sciolta la potassa isolata.

3° Quando la base che sovraggiunge forma coll'acido del sale un nuovo sale solubile, e la base del primo sale è per sua natura insolubile. Per tal guisa la potassa decompone il solfato di rame, il solfato di protossido di manganese, formando solfato di potassa, e cagionando un precipitato di ossido di rame, o di protossido di manganese.

4° Quando la nuova base può formare coll'acido del sale un composto affatto insolubile, e la base del sale che si decompone è essa pure insolubile: tale è il caso che si avvera quando si aggiunge una soluzione di barita od una soluzione di solfato di rame o di ferro o di manganese. Si ottiene allora un precipitato complesso, che è un miscuglio di solfato di barita e di ossido di rame o ferro o manganese.

§. 374. **Azione degli acidi ossigenati e delle basi ossigenate sui cloruri, bromuri, ioduri ecc.** — I casi che finora abbiamo considerati riguardanti l'azione degli acidi e delle basi sui composti salini comprendono, se non tutti i casi possibili, quelli almeno che hanno maggiore importanza e che più spesso si presentano nell'esercizio delle arti. Prima tuttavia di procedere oltre dobbiamo fermarci alquanto affine di spiegare il modo col quale gli ossidi metallici, e gli acidi ossigenati operano sui sali formati dal cloro, dal bromo, dal iodio ecc. combinati con un metallo.

Quando in contatto d'una soluzione di un cloruro o bromuro o ioduro ecc. si porta un acido ossigenato che sia fisso o meno volatile degli acidi cloridrico, bromidrico, iodidrico ecc., e su questi non possa esercitare azione chimica veruna che ne alteri la composizione, si ottiene questo effetto, che decomponendosi l'acqua in seno a cui si opera, l'ossigeno suo si unisca al radicale metallico del cloruro, bromuro ecc. e lo converta in ossido, mentre il suo

idrogeno si unisce al cloro, o bromo, o iodio ecc. convertendosi in acido cloridrico, bromidrico ecc. l'ossido si combina coll'acido sopravvenuto e forma un nuovo sale solubile od insolubile. Questa decomposizione è favorita sempre dall'azione del calore che accresce la volatilità dell'acido idrogenato. Così una soluzione di cloruro di sodio trattata con acido solforico, fornisce solfato di soda ed acido cloridrico che si svolge.

$$NaCl+SO^3,HO=NaO,SO^3+HCl.$$

Abbiamo espressamente notato che per la produzione dell'effetto accennato è mestieri che l'acido ossigenato non eserciti azione chimica sull'acido idrogenato che si può produrre dal componente elettro-negativo del cloruro e bromuro ecc.; in caso contrario abbiamo fenomeni complessi che non si possono prevedere se non quando a puntino si conosca l'indole dei corpi reagenti. Così se nella soluzione dell'ioduro di potassio si versa acido solforico, si ha immediatamente separazione di iodio, perciocchè in contatto di un ioduro o dell'acido iodidrico, l'acido solforico si decompone e cede ossigeno al metallo dell'ioduro od all'idrogeno dell'acido iodidrico, talchè generandosi un ossido metallico od acqua, libero si fa il iodio accompagnato da sviluppamento d'acido solforoso.

$$KI,+2SO^3,HO=KO,SO^3+SO^2+I+2HO.$$

Quando ad un cloruro o ioduro ecc. si aggiunge una base ossigenata bene spesso ha luogo una decomposizione per la quale si separa una base ossigenata formata dal radicale del cloruro e bromuro ecc., mentre il cloro, il bromo ecc. si uniscono al radicale della base sopravvenuta formando un nuovo cloruro, bromuro ecc. Così se ad una soluzione di protocloruro di mercurio si aggiunge una soluzione di potassa, si avrà formazione di cloruro di potassio, l'ossigeno della potassa impiegata si unirà al mercurio, e formerà protossido di mercurio che si deporrà siccome insolubile.

I casi di reazioni dei sali cogli acidi e colle basi, dei quali abbiamo fatta menzione, sono i più importanti a conoscersi, e quelli insieme che più spesso si presentano: di alcuni casi speciali e per dir così eccezionali, che dai menzionati si allontanano, verrà detto mano mano che si presenteranno alla nostra osservazione.

§. 375. **Azione reciproca dei corpi salini.** — Molti corpi salini

insieme mescolati non esercitano azione veruna reciproca, essi stanno insieme sciolti senza alterarsi. Tali sono ad esempio il nitrato di potassa ed il carbonato di soda.

Bene spesso due sali diversi sciolti nell'acqua venendo a reciproco contatto, soffrono mutazioni essenziali nella loro composizione, delle quali giova qui fare un cenno in modo generico.

Alcuni sali hanno la proprietà di combinarsi e formare nuovi composti, i quali chiamansi *sali doppi*. La formazione di questi è favorita dalla loro insolubilità o poca solubilità nel liquido sciogliente comune. Se mescoliamo una soluzione di solfato di potassa e di solfato di allumina, otteniamo ben presto un composto cristallino, che essendo poco solubile nell'acqua si deporrà sotto forma di un precipitato cristallino che risulterà dalla combinazione del solfato di potassa col solfato di allumina, e sarà l'allume di potassa. Il cloruro di potassio aggiunto al cloruro di platino genererà un precipitato poco solubile di cloruro doppio di platino e di potassio.

Talvolta mescolando due sali sciolti, si ha quel fatto, che già altra volta (§. 26) abbiamo menzionato, quello della loro reciproca decomposizione e contemporanea formazione di due nuovi sali. Lo scambio dei componenti tra due corpi salini si fa sempre che dal nuovo accozzamento dei componenti tra due sali può risultare un composto insolubile o poco solubile nel liquido in cui si opera, e nelle circostanze in cui quel liquido medesimo o si trova naturalmente o si pone dall'operatore.

Quando si mescoli un solfato solubile con un sale di barita solubile esso pure, si potrà sempre stabilire a priori che dalla reazione dei due sali emergerà il solfato di barita, sale insolubile. Così il nitrato di barita col solfato di potassa genera solfato di barita e nitrato di potassa: la stessa cosa dicasi dei sali di piombo solubili quando vengono a reagire coi solfati o coi carbonati solubili; la reazione avrà sempre per prodotto solfato o carbonato di piombo, essendo questi due sali insolubili.

Per egual ragione otterrassi doppia decomposizione tra due sali ambidue solubili, ma capaci di generare per lo scambio dei loro componenti due nuovi sali ambidue insolubili. Così il solfato d'argento ed il cloruro di bario si decompongono a vicenda, e si commutano in un miscuglio di solfato di barita e di cloruro d'argento ambidue insolubili.

Abbiamo detto che queste doppie decomposizioni dipendono dall'insolubilità del sale che si può generare dallo scambio dei componenti; da ciò deriva che potendo noi in molti casi mutare a volontà l'azione sciogliente di un veicolo, è pure in nostro potere il determinare decomposizioni reciproche di sali, i quali altrimenti si mostrerebbero inerti l'un sull'altro.

Si faccia una soluzione di cloruro di sodio e di solfato di magnesia e questa soluzione si concentri col mezzo della bollizione. Si vedrà ad un punto determinato di concentrazione formarsi in seno al liquido un precipitato di cloruro di sodio, mentre nel liquido bollente rimarrà sciolto il solfato di magnesia. Nell'esperienza così eseguita il sale marino si trova in condizione sfavorevole alla sua soluzione nell'acqua, e perciò si depone senza decomporre menomamente il solfato di magnesia. Se per l'incontro la soluzione dei due sali a vece di evaporarsi si porta a temperatura prossima allo zero del termometro, si otterrà un risultamento affatto diverso dal precedente, essendochè avrà luogo lo scambio tra i componenti dei due sali, e separandosi in seno al liquido abbondanti cristalli di solfato di soda, rimarrà nel liquido in soluzione il cloruro di magnesio. La ragione di questa decomposizione sta in ciò che alla temperatura bassa a cui si porta la soluzione dei due sali è meno solubile il solfato di soda che non sia il cloruro di magnesio.

La mutazione nell'azione sciogliente del liquido, che nelle precedenti esperienze fu determinata da cangiamenti di temperatura, può pure ottenersi in altre guise. Si faccia una soluzione debole di nitrato di calce e di solfato di soda; nissuna decomposizione sembrerà aver luogo nei due sali, i quali rimarranno almeno in apparenza inalterati; ma si versi nel liquido che li tiene sciolti alquanto alcoole, e tosto si vedrà farsi un precipitato di solfato di calce, sale insolubile nell'acqua alcoolizzata, mentre il liquido riterrà in soluzione del nitrato di soda.

Egli accade talvolta che l'uno dei sali reagenti non si comporti come decomponente che in virtù della sua base, la quale si sostituisce a quella del sale decomposto prendendo l'acido con cui questa è combinata, e precipitando questa, mentre l'acido che essa abbandona, incapace di combinarsi colla base discacciata, libero si sprigiona. Così accade, a cagion d'esempio, quando si precipita solfato di sesquiossido di ferro con carbonato di potassa. I prodotti

sono solfato di potassa che rimane sciolto, sesquiossido di ferro che si precipita, ed acido carbonico che, inetto a combinarsi col sesquiossido di ferro, si svolge con effervescenza. In tal caso il carbonato di potassa si comporta come se fosse potassa caustica.

La chimica industriale trae grande partito di questi fatti, e noi ne vedremo applicazioni numerose nel progresso de' nostri studi.

Un ultimo caso finalmente debbesi considerare, quello in cui due sali di basi ed acidi differenti vengano a sciogliersi nello stesso liquido, senza che abbia luogo separazione di un sale insolubile. In tal caso egli pare che i due sali rimangano inerti l'uno verso l'altro: se non che egli sembra provato al presente che l'inerzia loro reciproca non sia che apparente, e che diffatto abbia luogo tra essi uno scambio, parziale tuttavia, dei loro componenti, onde risultano quattro sali solubili i quali contemporaneamente si sciolgono. Rappresentiamo la cosa con un esempio. Si sciolgano nell'acqua acetato di potassa e nitrato di piombo: nell'atto della mescolanza non si ha precipitazione, ma se si esamina il liquido vi si rinverranno insieme esistenti i quattro sali

1° Acetato di potassa
2° Acetato di piombo
3° Nitrato di potassa
4° Nitrato di piombo.

Le proporzioni reciproche dei sali decomposti, dipendono dalla diversa energia chimica che compete agli acidi ed alle basi che si trovano impegnati nei sali reagenti (1).

§. 376. **Azione dei sali solubili sugli insolubili.** — In molti casi un sale solubile reagendo sopra un sale insolubile, fa con questo scambio di componenti, onde risultano due nuovi composti salini. Questo modo di azione si presenta specialmente tra i carbonati alcalini ed i fosfati, solfati ecc. insolubili, e la reazione si effettua semprechè l' acido carbonico possa comporre, combinandosi colla base del sale insolubile, un carbonato insolubile.

(1) Lo studio dell'azione reciproca dei sali cogli acidi e colle basi, e dei sali tra di loro, fu fatto con molta accuratezza dall'acutissimo ingegno di Berthollet a cui sono dovuti i fatti precipui che abbiamo finora esposti. Ai lavori del sommo nostro compaesano diedero maggiore ampliazione le ricerche di Gaylussac, e finalmente quelle più recenti dell'italiano Malaguti, i cui esperimenti vennero a confermare le leggi scoperte dal Berthollet.

Si faccia una soluzione di carbonato di potassa alquanto concentrata, vi si aggiunga del solfato di barita in polvere, ed il miscuglio si porti alla bollizione, e questa si continui per qualche tempo: si versi quindi il liquido torbido su d' un filtro, e si raccolgano separatamente il precipitato ed il liquido filtrato. In quello si troverà il solfato di barita convertito in carbonato: in questo, per l'incontro, il carbonato di potassa mutato in solfato.

§. **377. Azione degli acidi, delle basi e dei sali sopra i sali, per via secca.** — Gli acidi fissi capaci di formare composti fusibili colle basi, scacciano per via secca gli acidi che con queste sono combinati, quando o sono volatili senza decomposizione, o sotto il calore si decompongono e si risolvono in prodotti volatili. Si prenda carbonato di soda, e si mescoli con silice in polvere: il miscuglio si porti in un crogiuolo che, introdotto in un forno, si scaldi ad elevata temperatura; l'acido silicico opererà sopra il carbonato di soda e ne discaccerà l'acido carbonico, facendosi padrone della soda, e formando con essa un silicato. Medesimamente si faccia reagire sotto l' influenza di forte calore l' acido silicico con solfato di potassa, si otterrà silicato di potassa, e l'acido solforico verrà discacciato, non però senza decomporsi, come è suo uso quando sente l'azione d'intenso calore, risolvendosi in acido solforoso ed ossigeno.

Per via secca possiamo decomporre un composto salino col mezzo di quelle basi, le quali, combinate coll'acido del sale, formano sali o volatili sotto l'azione del calore, o fusibili. Le basi infusibili rimangono isolate. Egli è appunto ciò che avviene quando si fa reagire con potassa caustica sotto l'azione del calore un silicato a base di ossido di ferro, o di niccolo, o di cobalto ecc., se la quantità della potassa è tale che basti a formare coll'acido silicico del silicato decomposto un nuovo silicato molto fusibile. Trattando dopo la reazione la massa con acqua, sciogliesi il sale alcalino, e si hanno come residui gli ossidi metallici. Si comprende che questo modo di decomposizione allora soltanto si può avverare quando gli ossidi del silicato non sieno capaci di combinarsi colla base adoperata a decomporlo. Se, per cagion d'esempio, si decomponesse con potassa un silicato di allumina, si otterrebbero per prodotti il silicato di potassa e l'alluminato di potassa, sostanze ambidue solubili.

Come per via umida, così per via secca si ottengono doppie de-

composizioni di composti salini, con reciproco scambio di base e d'acidi.

Si può stabilire in generale che siffatte doppie decomposizioni si otterranno: 1° Quando dal nuovo accozzamento dell'acido dell'un sale e della base dell'altro può formarsi un composto nuovo più volatile sotto la temperatura a cui si porta il miscuglio, che non sono i sali stessi mescolati. Così se noi poniamo insieme del carbonato di calce e del solfato d'ammoniaca, ed introdotto il miscuglio entro una storta, ve lo scaldiamo a calore rosso, avremo per risultamento la formazione di solfato di calce che rimarrà come residuo, e di carbonato d'ammoniaca il quale si sublimerà nel collo della storta. 2° Quando nel nuovo ordinamento degli acidi e delle basi, un acido ed una base combinandosi possono formare un composto più fusibile che non sono i sali mescolati. Così quando si scalda una mescolanza di cloruro di calcio e di solfato di barita, si ottiene per risultamento una mescolanza di cloruro di bario, e di solfato di calce; nel qual caso la molta fusibilità del cloruro di bario è la causa determinante della decomposizione.

Nelle doppie decomposizioni alle quali abbiamo fin qui fatto allusione, egli accade talvolta che uno dei due sali nuovi che si formano perda il suo acido, a cagione della sua instabilità sotto la forza divellente del calore; nel qual caso la reazione succede nella stessa guisa che se una base si sostituisse all'altra nella combinazione coll'acido che regge alla potenza del calore. Facendo reagire carbonato di potassa con un silicato d'un ossido metallico (ossidi di ferro, di niccolo, di rame, ecc.), si ha decomposizione del silicato, formazione di silicato di potassa, isolamento della base del primo silicato, e sprigionamento d'acido carbonico.

Abbiamo in queste generalità sui corpi salini esposti non tutti i casi possibili di reazione, ma quelli che più frequentemente si presentano nell'esercizio delle arti chimiche. Colla scorta di queste generalità, e colla conoscenza dell'indole dei corpi che si pongono in reazione, potrà facilmente il manifattore giungere a prevedere i risultamenti che otterrà operando sovra corpi salini, e facendo con essi reagire in circostanze determinate, acidi o basi o sali.

§. **378. Ripristinamento dei metalli dai loro sali.** — Fu già detto più volte che nei composti salini l'acido fa la parte di componente elettro-negativo, mentre la base fa quella di componente elettro-

positivo. Conseguentemente, se si sottopone all'azione decomponente della corrente galvanica un sale, si dovrà ottenerne la decomposizione per modo che portandosi l'acido al polo positivo, la base si porti al polo negativo. L'esperienza riesce facile operando, per cagion d'esempio, su d'una soluzione di solfato di potassa. In un tubo di vetro *abc* piegato a V (fig. 242) s'introduce la soluzione del sale colorata con sciroppo di viole o con la materia colorante della *dahlia*; pell'un braccio del tubo si fa immergere entro la soluzione un filo di platino comunicante col polo positivo della pila; nell'altro si fa immergere un altro filo di platino comunicante col polo negativo; tostochè la reazione incomincia, si scorge la materia colorante che tinge il liquido arrossarsi dalla parte del polo positivo, ed inverdire dalla parte del polo negativo.

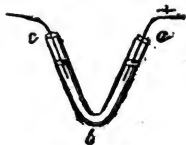



fig. 242

Questo modo di decomposizione, che facilmente si produce col mezzo di una pila di poca intensità, è, per dir così, il primo passo alla decomposizione ulteriore per cui la base, decomponendosi a sua volta, fornisce il metallo ripristinato.

Per comprendere come si possa giungere a tale ultimo segno di decomposizione, supponiamo che a vece di solfato di potassa si sciolga nell'acqua il solfato di rame, e che per questa soluzione si conduca per mezzo dei due conduttori una debolissima corrente galvanica, egli accadrà che l'acido solforico si porti al polo positivo, e che l'ossido di rame si porti al polo negativo. Quando con questo medesimo apparecchio si operi col mezzo d'una pila più energica, la decomposizione si farà pure sull'ossido di rame, l'ossigeno di esso si porterà sul polo positivo, ed il rame metallico ridotto verrà a coprire il conduttore elettro-negativo. Con maggiore facilità si riuscirà ad ottenere revivificati col mezzo della corrente galvanica i metalli più facili alla riduzione, quali sono per cagion d'esempio l'oro, il platino, l'argento. I metalli così precipitati presentano diverso aspetto, secondo che più o meno rapida si fa la loro precipitazione. Talvolta essi si mostrano sotto forma di polvere leggera spugnosa, che non ha coerenza di sorta, non aderisce che precariamente al conduttore, e non mostra per la sua estrema attenuazione l'aspetto di materia metallica, cui non prende che quando

si asciughi e quindi si freghi col brunitoio o fortemente si comprima. E ciò ha luogo allorquando la decomposizione del sale procede con troppa speditezza. Tal altra la materia metallica si depone sotto forma di crosta soda e resistente, lucente di splendore metallico, ed aderente al conduttore per guisa che non si possa staccare che per forza meccanica alquanto gagliarda. E questo risultamento si conseguisce col mezzo di una lenta e ben moderata corrente. In questo secondo caso non è raro osservare che il metallo precipitato prende manifestamente una struttura cristallina, la quale talvolta gli dà un aspetto piacevolissimo.

Col mezzo di questo procedimento egli è pure possibile precipitare sul conduttore elettro-negativo non un solo metallo, ma due o più, formanti insieme una lega. Così quando si decomponga, col mezzo dell'elettrica corrente, una soluzione che contenga contemporaneamente un sale di rame ed un sale d'oro, si potrà avere sul conduttore elettro-negativo uno strato d'oro e rame, che per la sua composizione uniforme in tutti i suoi punti rappresenterà una vera lega dei due metalli.

Sovra questo fatto fondamentale poggiano quei procedimenti mirabili, coi quali precipitando un metallo sovra corpi di diversa forma e natura, o li cuopriamo di uno strato metallico uniforme e sodo che in tutto il loro àmbito li riveste aderendovi con molta tenacità, o vi produciamo una crosta resistente che sulla loro superficie regolarmente deponendosi, ne ritrae tutte le minute particolarità di rilievi e d'incavi.

La galvanoplastica, l'elettrotipia, l'indoratura, l'argentatura, la platinatura ecc. galvanica, sono arti che da questi fatti derivarono, e delle quali a suo tempo diremo tanto diffusamente quanto il permettono i limiti ai quali deve necessariamente restringersi questo Manuale.

La revivificazione dei metalli per mezzo d'altri metalli si determina bene spesso senza il concorso della corrente elettrica ad arte condotta in seno alle loro soluzioni, bastando che in queste s'immergano metalli i quali sieno dotati di potere elettrico-positivo più energico che non è quello del metallo che sta in combinazione nel sale.

Se in una soluzione di acetato di protossido di piombo s'introduce una lamina di zinco, vedesi questa coprirsi immediatamente

di un' efflorescenza bigia formata di particelle minute di piombo metallico che sovr'essa lamina si depongono, e più e più ingrossandosi a misura che il contatto si prolunga, prendono poi l'aspetto di lamelle brillanti di piombo ridotto. Frattanto se il piombo si depone sullo zinco, questo a sua volta si discioglie nel liquido, perciocchè quell'ossigeno che era combinato col piombo, a lui si unisce, convertendolo in ossido, il quale contrae combinazione con l'acido acetico che salificava l' ossido di piombo decomposto. Ond'è che quando la quantità dello zinco immerso nella soluzione si trovi sufficiente (cioè stia alla quantità del piombo contenuto nella soluzione come il peso dell' equivalente dello zinco al peso dell'equivalente del piombo), la reazione compiuta avrà per effetto, che il liquido non contenga più traccia di piombo, ma in sua vece tutto lo zinco convertito in acetato d'ossido di zinco. La medesima maniera di reazione ha luogo quando s' immerga una lamina di ferro entro una soluzione di solfato d' ossido di rame; il precipitato è rame metallico purissimo, ed il liquido si converte in una soluzione di solfato di protossido di ferro. Ai metalli facilmente ossidabili possono pure sostituirsi corpi non metallici dotati di forte affinità per l'ossigeno; ad esempio il fosforo. Un pezzo di questo corpo immerso in una soluzione di solfato di rame, di cloruro d'oro ecc. si cuopre immediatamente di una patina metallica di rame o d' oro ecc. ridotto, mentre esso si acidifica e si discioglie nel liquido.

Altri corpi ossidabilissimi, organici od inorganici, valgono bene spesso a produrre lo stesso effetto. Così l'oro si riduce dalle sue soluzioni mediante una soluzione di solfato di protossido di ferro, che si converte in solfato di sesquiossido; o mediante la reazione a caldo con una soluzione d'acido ossalico, il quale si converte in acido carbonico ecc.

Anche questi fatti ricevono nelle arti utilissime applicazioni, tra le quali citeremo e descriveremo a suo tempo alcuni procedimenti d'estrazione dei metalli per via umida, che in molti casi si sostituiscono con gran vantaggio ai procedimenti per via secca.

Curioso ed interessante fenomeno è quello che presentano alcuni metalli, di precipitar se stessi dalle soluzioni che li contengono salificati. Per far comprendere questo fatto descriviamo lo sperimento che si fa con molta facilità collo stagno. In un bicchiere di assai alte pareti si versi una soluzione concentrata di protocloruro di stagno

a cui siasi aggiunta una sufficiente quantità d'acido cloridrico, in modo da darle una forte acidità. Sovra questa soluzione si versi acqua distillata con tal precauzione che venendo a collocarsi sovr' essa, non vi si mesca tuttavia, ma vi formi uno strato distinto. Allora collocato il bicchiere in luogo dove non sia soggetto a scosse od agitazioni di sorta, s'immerga nel liquido ch'esso contiene una lamina ben tersa di stagno, la quale, attraversando lo strato superiore fatto dall'acqua, vada a toccare il fondo del bicchiere, e ad immergersi per conseguenza nella soluzione di cloruro di stagno. Disposto così questo semplice apparecchio si lascia a sè: ma ben presto si osserva che sovra quella parte della lamina che è bagnata dall'acqua si formano bellissimi cristalli di stagno revivificato, i quali si moltiplicano e s'ingrossano, mentre quella parte della medesima lastra che si trova immersa nella soluzione stannifera si corrode, e finalmente si dilegua. Questo fatto si spiega facilmente considerando che la porzione della lamina di stagno che è immersa nell'acqua si costituisce in uno stato di elettricità negativa, mentre la parte della lastra che è immersa nella soluzione acida di stagno si costituisce in istato elettrico opposto, cioè positivo, onde la prima, come se fosse un conduttore negativo attrae a sè il metallo del cloruro, e la seconda, come se fosse un conduttore positivo, si combina col cloro che abbandona lo stagno precipitato, e ripristina il cloruro di stagno stato decomposto. Fenomeni analoghi al descritto li presentano altri metalli, come il rame, lo zinco, il cadmio, il piombo, l'argento.

La decomposizione dei sali metallici si opera pure talvolta per influenza del fluido luminoso. Esempio ne sia il cloruro d'argento, il quale bianchissimo al momento della sua precipitazione, esposto ai raggi solari, si tinge dapprima in violaceo, quindi in nero, e finalmente si muta in argento metallico; i quali cangiamenti di colore sono accompagnati da sviluppamento sensibile di cloro.

Le soluzioni di cloruro d'oro, esposte alla luce diretta del sole, si guastano profondamente, e l'oro ne è precipitato sotto forma di lamelle lucenti. Queste decomposizioni e revivificazioni non si manifestano che in quei composti salini i quali contengono metalli dotati di scarso potere elettro-positivo, i quali per ciò poco tenacemente stanno vincolati all'ossigeno, al cloro ecc.

Sull'azione che la luce esercita sopra i composti salini poggia quell'arte mirabile, la quale consiste nel fissare su d'una lastra d'argento

l'immagine di un oggetto rappresentata sovr'essa per mezzo della camera oscura; la quale arte, dal nome del suo inventore, chiamossi Daguerreotipia. Una lastra d'argento o di rame argentato si espone per pochi istanti al vapore del iodio, o del bromo, o del cloruro di iodio ecc., per modo che essa si cuopra di un sottil velo di ioduro o bromuro d'argento, o di cloruro e ioduro d'argento ad un tempo. La lastra così preparata si porta nella camera oscura, e sopra vi si fa cadere l'immagine d'un oggetto; sotto l'azione dei raggi luminosi che costituiscono l'immagine si decompone il sale d'argento che copre la lastra, sicchè l'argento rimanga a nudo. Esposta la lastra così preparata al vapore di mercurio, essa si copre di questo metallo, e si amalgama in tutti quei punti nei quali sofferse una più o meno intensa influenza della luce. Là dove la lastra non fu illuminata, il mercurio non si fissa, perciocchè l'argento vi è ancora combinato col iodio o col bromo ecc. Con opportune lavature si toglie alla lastra lo strato superstite di sale d'argento, e si scopre l'argento metallico lucente, su cui si scorge l'immagine degli oggetti, rappresentata dall'argento amalgamato, sul fondo terso dell'argento pulito.

La fotografia sopra la carta preparata col cloruro d'argento (carta Talbot), si fonda sulla facile decomposizione del sale succennato sotto l'azione dei raggi luminosi.

Finalmente i corpi salini forniscono talvolta i metalli revivificati per virtù del calore. I sali dei metalli nobili (oro, argento, platino, mercurio), gli ossidi dei quali sono di facile riduzione, sottoposti all'azione di fuoco più o meno intenso, spesso si decompongono per modo, che, scacciati tutti gli altri loro componenti, lascino per residuo il metallo revivificato. Il qual modo di decomposizione somministra prodotti diversi secondo che varia la natura del sale.

METALLI E LORO COMBINAZIONI.

POTASSIO K = 489.

§ **379**. — Ella era cosa conosciuta già dagli alchimisti, che nelle ceneri delle piante terrestri esiste una materia solubile, la quale, dotata di forte azione caustica, comunica al liscivio che con quelle si prepara, un sapore pungente ed irritante la lingua, la proprietà di togliere l'untume dalla biancheria, ecc. Già dalla metà dello scorso secolo sapevasi che il liscivio delle ceneri acquistava una causticità molto maggiore di quella che naturalmente gli appartiene, quando gli si aggiunge calce idratata, e con essa si tiene in reazione convenientemente continuata; e sapevasi pure che evaporando la soluzione caustica così ottenuta se ne ricavava un prodotto fornito di reazione alcalina e di causticità più forte e gagliarda che non è quella del liscivio delle ceneri. A questa sostanza diedesi il nome dapprima di *alcali vegetale*, e più tardi quello di *potassa* (1).

La natura della potassa fu, come quella degli altri corpi alcalini, sconosciuta per lungo tempo. Primo fu Lavoisier a sospettare che essa fosse un ossido di un metallo; la quale opinione da lui vagamente espressa fu posta nel novero delle verità dimostrate dal chimico inglese Davy, il quale sottoponendo la potassa idratata all'azione decomponente della pila voltiana ne ricavò ossigeno ed un metallo che dal nome del corpo che lo forniva si chiamò *potassio*.

Sovra una lamina di platino che comunichi col polo positivo d'una pila di molta gagliardia si ponga alquanta potassa umettata con poca acqua; questa si tocchi con un filo di platino comunicante col polo negativo della pila medesima, e tosto si vedrà coprirsi il conduttore negativo di globettini metallici di potassio. La corrente elettrica opera qui decomponendo tanto l'acqua quanto la potassa: al polo positivo,

(1) Questo nome deriva da due vocaboli di origine teutonica, *Pott*, che significa *pentola*, o vaso, ed *Asche* che significa *cenere*, e si adoperò dapprima ad indicare il sale che si ottiene lisciviando le ceneri, perciocchè la soluzione alcalina preparata con queste si evaporava entro piccoli vasi o pentole di ferraccio. Più tardi lo stesso nome si diede alla materia ricavata dal sale delle ceneri privato d'acido carbonico col mezzo della calce.

cioè sulla lamina di platino, si porta l'ossigeno di quella e di questa, al polo negativo si portano l'idrogeno dell'acqua ed il potassio. Questo modo di decomposizione può agevolarsi assai quando come conduttore del polo negativo, si adoperi il mercurio. Perciò si pone entro un crogiuolino di platino alquanto mercurio ben puro, poi sovra questo si versa alquanta soluzione concentratissima di potassa, a cui si aggiungono ancora alcuni pezzi di potassa idratata. Il crogiuolo si fa comunicare col polo negativo della pila; nella soluzione di potassa si immerge il filo conduttore del polo positivo. La corrente (che non ha d'uopo d'essere gagliardissima) decompone tosto la potassa e l'acqua: il potassio e l'idrogeno si portano verso il mercurio, il quale si unisce al nuovo metallo per amalgamazione, e tanto ne prende che notevolmente si rigonfia e si solidifica. L'amalgama di potassio, separato dal liquido sopra nuotante, rapidamente asciugato, e sottoposto alla distillazione entro stortina di vetro, perde il mercurio per modo che se ne ricava isolato il potassio.

Per lungo tempo questi procedimenti di preparazione furono i soli mercè i quali i chimici si procurassero il potassio; questo perciò raro era oltremodo e prezioso, ed oggetto, per dir così, di curiosità scientifica: esso per l'incontro è ora divenuto uno dei reagenti frequentemente impiegati nei lavori chimici, e si consuma in copia ragguardevole nei laboratorii, il che è dovuto alle ricerche di Gay-Lussac e Thenard, ed alle più recenti di Brunner, di Wöhler, e di altri, i quali abbandonando l'azione decomponente della pila, ricorsero ad altri procedimenti di riduzione, dei quali diremo tra poco, e la cui mercè la fabbricazione del potassio divenne un'operazione industriale.

§ **380.** — Il potassio è un corpo solido alla temperatura ordinaria: la sua consistenza varia col variare della temperatura; alquanto fragile e dotato di struttura cristallina quando si raffredda al dissotto dello zero, si mostra malleabile a $+10^{\circ}$, si fa quindi molle alla temperatura di $+15^{\circ}$, e facilmente si lascia comprimere colle dita come la cera, e tagliare col coltello. A $+55^{\circ}$ esso si liquefa compiutamente; a calore rosso si converte in vapori, i quali si distinguono pel loro colore verde (1).

(1) Si osserva facilmente il colore del vapore di potassio, scaldando un globettino di questo metallo in una campanella di vetro ricurva capovolta sul mercurio, e piena di gas azoto. Il potassio è uno dei pochi corpi, i quali diano un vapore colorato.

Gode il potassio di splendore metallico, il quale si mostra specialmente sulla superficie che risulta da un taglio recente fatto in esso col coltello. Il suo colore è bianco analogo a quello dell'argento. Il suo splendore si dilegua ben presto quando esso viene a contatto coll'aria, essendochè la sua superficie si copre immediatamente di una crosta, che è di sott'ossido di potassio. Questo semplice fatto fa scorgere quanta tendenza abbia questo metallo a combinarsi coll' ossigeno. La qual tendenza maggiormente si dimostra quando esso si scalda a temperatura alquanto elevata in contatto dell' aria, o meglio dell'ossigeno puro; la ossidazione procede in tal caso con molta celerità, e si mostra accompagnata da produzione di luce e di calore. Se abbonda l'ossigeno, il prodotto di questa combinazione è il grado superiore d'ossidazione di questo metallo, ossia il tritossido.

La densità del potassio è minore di quella dell'acqua, eguale cioè a 0,865, per ciò un globetto di questo metallo gettato sull'acqua vi galleggia.

Avido quale esso è d'ossigeno, non appena questo metallo viene a toccare l'acqua, la decompone, appropriandosi l'ossigeno, e svolgendone l'idrogeno.

Questa reazione si presenta diversamente, secondo che il potassio reagisce sull'acqua in contatto coll'aria, od in vaso chiuso a cui l'aria non abbia accesso. In un recipiente di vetro d'assai grande capacità (*fig.* 243) che contenga acqua, si getti un globettino di potassio; esso galleggerà, ma tosto si circonderà d'una fiammella porporina, e frattanto verrà mosso e spinto qua e là in giro e contro le pareti del vaso, e non avrà posa finchè cessata la fiamma esso non sia converso in un globettino di materia fusa e rossa di fuoco, la quale dopo brevi istanti si dileguerà, sciogliendosi nel liquido e producendo un leggero scoppio. Il complesso di questi fenomeni è facile a spiegarsi. Il potassio, galleggiante sull'acqua in virtù della poca sua densità, decompone l'acqua, per modo che impadronendosi dell' ossigeno ne pone l' idrogeno in libertà: l' ossidazione sua si fa così rapida, che in esso si sviluppa una gagliarda temperatura, per la quale si determina la combustione dell'idrogeno mentre si sprigiona: arde l'idrogeno con fiamma porporina, perchè misto con alquanto vapore di potassio. Lo svol-

fig. 243

gersi poi dell'idrogeno tumultuariamente or di qua or di là della massa metallica, e l'evaporarsi irregolare dell'acqua con cui il metallo è a contatto, cagiona qui movimenti di traslazione, i quali cessano tostochè l'ossidazione è compiuta; finalmente al rapido sciogliersi del globetto di potassa ancora incandescente, ed alla violenta produzione di vapore acquoso intorno ad esso, è dovuto quello scoppio che chiude la reazione, e pel quale talvolta particelle di potassa indisciolta ancora ed infuocata sono lanciate qua e là con pericolo di chi opera. L'acqua in cui si scioglie il prodotto dell'ossidazione del potassio prende una forte reazione alcalina: essa contiene potassa.

Più semplice riesce l'operazione, quando il potassio e l'acqua si portino a contatto in modo che la loro reazione si faccia senza concorso d'ossigeno o d'aria. È facile ottenere l'intento, riempiendo di mercurio una campanella di cristallo, capovolgendola sul bagno di mercurio su cui soglionsi raccogliere i corpi gasosi; introducendo quindi in essa campanella così disposta alquanta acqua (1) e tosto un globetto di potassio che s'inviluppa con un pezzetto di carta affinchè non si trovi nel suo passaggio in contatto col mercurio. Leggero qual è, il globetto di potassio tostochè sarà introdotto nella campanella salirà alla parte superiore di essa, e quivi immediatamente decomporrà l'acqua con cui si troverà a contatto. La decomposizione sarà rapida ed accompagnata da sprigionamento d'idrogeno che durerà fintanto che tutto il potassio sarà ossidato e converso in potassa; questa sciogliendosi nell'acqua la renderà alcalina come nella precedente esperienza.

Il potassio si ossida altresì quando viene a contatto di un liquido il quale contenga ossigeno tra i suoi elementi. L'alcool, l'etere solforico ecc. non possono toccare il potassio senza essere alterati per sottrazione di ossigeno operata dal metallo. Nessun altro liquido può servire a conservare questo metallo fuori dei carburi d'idrogeno, quali il petroleo o nafta, l'olio essenziale di trementina, che sieno affatto secchi, e non abbiano provato ancora veruna traccia di ossidazione.

Avido d'ossigeno, il potassio sottrae questo elemento ai composti ossigenati anche i più stabili. Così scaldato a temperatura conveniente esso decompone tutti i gas i quali hanno per elemento l'ossigeno,

(1) Giova che l'acqua non contenga aria sciolta: perciò conviene farla dapprima bollire, poi introdurla in una bottiglia, chiudervela e quivi lasciar che essa si raffreddi.

quali sono il biossido ed il protossido d'azoto, l'acido carbonico, l'ossido di carbonio, combinandosi coll'ossigeno, ed isolandone il componente elettro-positivo. Quando si scalda potassio in contatto coll'acido borico si ottiene potassa e boro isolato (§. 319).

Per questa proprietà il potassio servì ad isolare molti altri metalli dai loro ossidi.

Come corpo dotato di potere elettro-positivo sommamente energico esso si combina direttamente col maggior numero dei corpi metalloidei (solfo, fosforo, cloro, bromo, iodio, ecc.) con alcuni di loro producendo fenomeni di combustione (1).

Per questa ragione il potassio vale a decomporre i composti che questi metalloidi formano coll' idrogeno, quali sono l'acido cloridrico, l'acido solfidrico ecc., dai quali esso prende il componente elettronegativo (cloro, solfo, ecc.), ponendo in libertà l' idrogeno; esso decompone altresì quei composti che i medesimi corpi (cloro, solfo ecc.) formano coi metalli: le quali reazioni sono bene spesso accompagnate da fenomeni di combustione.

Si combina il potassio con molta facilità con un buon numero di metalli, specialmente con quelli i quali, come dotati di potere elettrico negativo più manifesto, si approssimano ai corpi non metallici, quali sono l'arsenico, l'antimonio, e forma con essi delle leghe. Esso si unisce pure assai facilmente col mercurio, e forma un'amalgama; il che, siccome dicemmo, riesce assai facile, decomponendo la potassa colla pila.

Sui composti organici, se si eccettuino i carburi d'idrogeno, il potassio opera bene spesso in guise assai rimarchevoli, appropriandosene alcuni elementi, ed inducendo in essi profonde alterazioni di composizione dalle quali emergono nuovi prodotti. Di queste reazioni diremo quando terremo discorso dei corpi organici.

§. **381.**—La conoscenza della composizione della potassa (protossido di potassio), del cloruro di potassio, del monosolfuro di potassio

(1) Egli è tuttavia da notarsi che il potassio sembra capace altresì di combinarsi direttamente coll'idrogeno, il quale come è noto, è un corpo elettro positivo. Scaldato entro di questo gas a certa temperatura esso gli comunica la proprietà di accendersi spontaneamente, quando ancor caldo venga a contatto dell'aria: esso frattanto si muta in una sostanza polverosa grigia, la quale contiene potassio ed idrogeno, ed è capace di accendersi di per sè quando venga tocca dall'ossigeno. A temperatura superiore al calore rosso questo composto si risolve in potassio ed in idrogeno.

ecc. ha guidato i chimici a stabilire l'equivalente di questo metallo. Coll'esperienza si trovò che quando si abbia un peso d'ossigeno =100, ossia 1 equiv., se vogliasi con esso ottenere *potassa*, è d'uopo combinarvi un peso di potassio =489; che ad ottenere cloruro di potassio è mestieri congiungere a 489 di questo metallo un peso di cloro =443, ossia 1 equiv. di questo corpo; che finalmente nel monosolfuro di potassio, il medesimo metallo si combina al solfo nella ragione di 489 : 200. La quantità in peso adunque di 489 sarà il suo equivalente, il quale si esprime col simbolo K, dalla parola latina *Kalium*.

§ 382. **Preparazione del potassio.** — Si prepara il potassio riducendolo dal carbonato di potassa per mezzo del carbone. Diremo tra poco della fabbricazione del carbonato di potassa, come di operazione industriale. Per ora ci basterà indicare, come questo sale si procacci quando si tratta di estrarne il potassio.

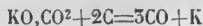
Si conosce volgarmente quella materia salina che i vini per lungo tempo conservati depongono sulle pareti delle botti, e la quale vi forma una crosta più o meno alta e soda, che chiamasi *tartaro greggio*, o *tartaro delle botti*. Essa è costituita essenzialmente da potassa (KO) combinata con un acido organico, che è l'acido tartarico. La composizione di quest'acido si può rappresentare da $C^4 H^2 O^5$, il suo equiv. $\overline{T}$=825, corrispondente alla surriferita formola è la quantità di quest'acido, la quale combinandosi con KO, ossia con l'equivalente della potassa = 589, forma con essa un tartrato neutro. Il sale che si rinviene nelle botti chiamasi *bitartrato*, perciocchè per 1 eq. di potassa = 589 contiene 2 equiv. d'acido tartarico, ossia 2 × 825 = 1650 insieme con 1 equiv. d'acqua = 112,50. La sua formola è adunque $KO,2(C^4H^2O^5),HO$. Nel tartaro greggio delle botti, il bitartrato di potassa è misto con tartrato di calce, e con più o meno ragguardevole proporzione di materia colorante, la quale gli comunica un colore ora rosso scuro, ora rosso chiaro, onde le distinzioni di *tartaro rosso*, e *tartaro bianco*.

Il bitartrato di potassa, sottoposto alla calcinazione, si decompone, fornisce prodotti gasosi combustibili in assai gran copia, e lascia per residuo una massa amorfa, nella quale la potassa è combinata con l'acido carbonico, allo stato di carbonato neutro di potassa KO, CO^2, la qual massa è più o meno colorata in nero, secondochè più o meno impuro era il bitartrato, la calcinazione fu più o meno protratta, e più o meno moltiplicato fu il contatto della materia coll'aria ambiente

durante la calcinazione. Come rimanga la potassa del bitartrato combinata coll'acido carbonico, è facile cosa a comprendersi a chi considera che la potassa è base energica, e perciò determina tra gli elementi organici dell'acido tartarico quell'accozzamento da cui può derivare un acido che la saturi: e che inoltre facendosi la decomposizione a temperatura elevata, quel solo acido ne deve emergere che forma colla potassa un sale inalterabile a tale temperatura: a questa condizione soddisfa l'acido carbonico. La composizione poi dell'acido tartarico, in cui si contiene maggior quantità di carbonio che non si possa convertire in acido carbonico dall'ossigeno contenuto nell'acido stesso, dà ragione del residuo carbonoso che si rinviene misto al carbonato di potassa dopo la calcinazione: il qual residuo solo si scema quando si abbia cura di protrarre la calcinazione in vaso aperto, rinnovando i punti di contatto della massa che si calcina coll' ossigeno atmosferico, rimestandola di continuo.

Quando il bitartrato di potassa si decomponga pel calore in vaso chiuso, la massa che si ottiene contiene la massima possibile quantità di carbone interposto.

Dobbiamo qui ricordare che il carbonio sotto l'influenza di temperatura elevata decompone l'acido carbonico convertendolo in ossido di carbonio, giusta la formola $CO^2+C=2CO$; e che il carbonio è corpo avido d'ossigeno, specialmente se concorra l'opera di forte calore, e perciò in tal condizione esercita una potente azione riducente. Con queste nozioni egli riuscirà facile il comprendere come dal residuo che si ottiene decomponendo il bitartrato di potassa in vaso chiuso si possa ricavare potassio. Infatti in quel residuo abbiamo carbonato di potassa e carbonio in eccedenza: questo, se la materia si scaldi convenientemente, decomporrà ad un tempo l'acido carbonico e la potassa, ed i prodotti che ne emergeranno saranno potassio ed ossido di carbonio:

$$KO,CO^2+2C=3CO+K$$

Dalla qual formola si deduce, che se vuolsi decomporre tutto il carbonato di potassa che si trova nel residuo della decomposizione del bitartrato di potassa, riesce necessario che esso contenga per 1 equiv. di carbonato di potassa, 2 equiv. di carbonio libero, ossia per 864 del primo, 150 del secondo, od in altri termini, che 100 parti del detto residuo contengano 14,79 di carbonio.

A queste nozioni un'altra dobbiamo aggiungere non meno importante per l'intelligenza di quanto stiamo per dire.

Il potassio esercita sovra l'ossido di carbonio un'azione diversa, secondo che più o meno elevata è la temperatura sotto la cui influenza con esso reagisce.

È un fatto già da noi accennato, che a calore rosso il potassio decompone l'ossido di carbonio ossidandosi, e ponendo carbonio in libertà. A più moderato calore il potassio assorbe l'ossido di carbonio e si converte in una materia nera, da cui esso più non può isolarsi. Ad altissima temperatura per l'incontro il potassio può trovarsi in presenza dell'ossido di carbonio senza alterarvisi menomamente; come impunemente può trovarsi a contatto con l'accennato gas, quando sia raffreddato al punto da solidificarsi.

Poste queste nozioni riesciranno facili a comprendersi alcuni particolari relativi alla preparazione del metallo di cui discorriamo, e l'importanza di alcuni precetti che vennero suggeriti recentemente da due chimici, i sigg. Mareska e Donny, i quali modificando gli apparecchi di Brunner, perfezionarono e resero molto più produttiva questa fabbricazione.

§. **383.**—La preparazione del potassio esige un apparecchio in cui da una parte si decomponga il carbonato di potassa col mezzo del carbone col soccorso del calore, e dall'altra si condensi il vapore di potassio e si solidifichi fuori del contatto dell'aria ed in condizioni tali che ne impediscano l'ossidazione. Le figure 244-245 mostrano i particolari dell'apparecchio a tal uopo impiegato da Brunner, e che ora descriveremo.

Nella *fig.* 244 si scorge un forno di forma rettangolare costrutto con mattoni refrattarii, e da cui fu tolta la parete anteriore, perchè si possa scorgere l'interna sua disposizione. G, è la graticola su cui arde il combustibile, C, è il cenerario il quale è munito di porta che non si vede nella figura, perchè manca la parete anteriore. M, è un coperchio fatto con mattoni refrattarii tenuti insieme con un cerchio di ferro, col quale si chiude l'orifizio del forno ed è amovibile a volontà; il che è necessario dovendosi per l'orifizio stesso introdurre nel forno il combustibile durante l'operazione. O, è un'apertura mercè la quale il forno comunica con un camino U, di parecchi metri d'altezza, munito di un registro R, col cui mezzo si può regolare la corrente di aria nel forno, e moderare a volontà l'intensità del fuoco. A metà

circa dell'altezza del forno sono due robuste spranghe di ferro sulle quali si appoggia il vaso V, in cui debbesi operare la decomposizione del carbonato di potassa. È questo vaso una di quelle bottiglie di ferro battuto delle quali fassi uso in commercio pel trasporto del mercurio, e che hanno la capacità di tre o quattro litri all'incirca. All'apertura di essa *o*, la quale è lavorata a modo di madre-vite, si adatta una canna di ferro *u* lavorata a vite al suo estremo che deve introdursi in essa apertura *o*. Egli è per mezzo di questo tubo che il vapore del potassio è condotto a condensarsi nell'apparecchio refrigeratore.

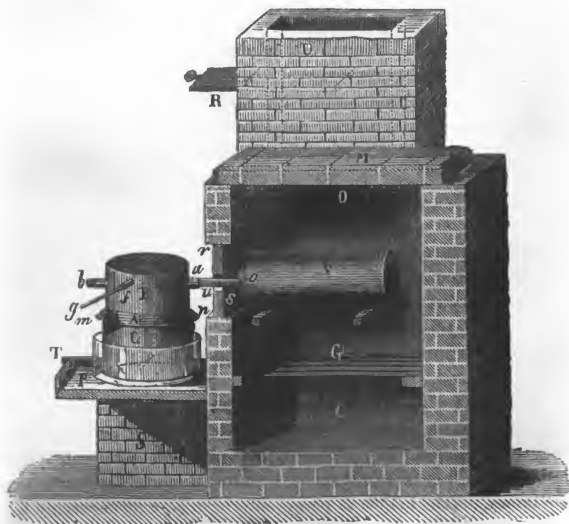



fig. 244

Questo è una scatola di rame (*fig.* 244 e 245) cilindrica formata di due parti, delle quali l'inferiore C riceve la superiore B che vi si introduce con giusto fregamento. Nella parte superiore, che fa l'ufficio di coperchio sono parecchi particolari da osservarsi. Esso è diviso in due compartimenti da un sepimento verticale *d*, il quale ha nella sua

parte superiore un foro: presso al suo fondo superiore il coperchio stesso ha due tubulature *a* e *b*, corrispondenti nella loro altezza al foro del sepimento, per modo che un'asta retta che si introduca nella tubulatura *b* passando pel detto foro esca naturalmente per *a*. A metà della sua altezza questa parte dell'apparecchio condensatore è munita esternamente di una lamina circolare *m n* fissata ad essa per l'orlo suo interno e diretta in basso a modo di tetto, il quale quando il coperchio B è in sito entro il fondo C, si appoggia sulla connessura che unisce quello a questo, e la protegge. Finalmente il coperchio stesso B ha una terza tubulatura, a cui col mezzo di un turacciolo si adatta un tubo di vetro *fg* aperto ai due suoi estremi (fig. 244).

fig. 245

Il misto di carbonato di potassa e carbone da cui si deve estrarre il potassio, si prepara nel modo seguente. In un ampio crogiuolo di terra si introduce un buon dato di bitartrato di potassa impuro (tartaro greggio). Apposto il coperchio, si porta il crogiuolo entro un forno e vi si scalda fortemente, finchè la decomposizione sia compiuta, il che si riconosce dal cessare lo svolgimento dei prodotti gasosi, i quali abbondantemente si sprigionano finchè v'ha materia non ancora decomposta, e bruciansi uscendo per la connessura che è tra il crogiuolo ed il coperchio. Ciò fatto si lascia raffreddare il crogiuolo e se ne estrae quindi la materia, la quale, come dicemmo, è una mistura intima di carbonato di potassa, e di carbone. Questa si tritura rapidamente e le si mesce carbone in polvere grossolana, la quale è destinata a rendere la massa del miscuglio più facilmente pervia ai prodotti gasosi che se ne debbono svolgere.

La bottiglia di ferro in cui si deve fare l'operazione si copre esternamente con un luto di argilla che vi si lascia seccare perchè vi si consolidi. Lo scopo di questa pratica è di rendere meno facile l'alterazione delle sue pareti, le quali quando non fossero in tal guisa protette si ossiderebbero prontamente, e si corroderebbero in guisa che la bottiglia si troverebbe in breve resa inservibile.

Preparata così la bottiglia vi si introduce della mistura di cui superiormente fu descritta la preparazione, tanto da riempirne la capacità ai suoi due terzi; poi vi si unisce il collo, che, come dicemmo, è lavorato a vite là dove deve unirsi coll'orifizio *o* della bottiglia, e

si luta la connessura con alquanta argilla. La bottiglia quindi si adagia nel forno, appoggiandola orizzontalmente sulle due spranghe di ferro che vi sono disposte, siccome rappresenta la fig. 244, o sopra due mattoni refrattarii, ed in guisa che una parte del tubo di ferro che ne forma il collo, sporga fuori del forno. Ciò fatto si chiude il vano S della parete anteriore del forno con una lastra di ferraccio munita nel suo mezzo di un piccol foro *u*, pel quale esce il collo della bottiglia: la connessura tra questo ed il foro che lo riceve si chiude pure con argilla.

Al collo della bottiglia si unisce il serbatoio condensatore A chiuso col suo coperchio E, e collocato in un bacino P, in cui quasi tutto si immerga il fondo C; in questo si deve avere introdotto una quantità d'olio di nafta o petroleo ben privo d'acqua (1) sufficiente per farvi uno strato di alcuni centimetri di altezza. La figura 244 rappresenta questo apparecchio collocato sopra un piediritto S coperto d'una lastra di ferro ad orli rovesciati in su che la convertono in un recipiente di poca altezza e che è munita in T di un'apertura di scolo.

La connessura che unisce la tubulatura *a* col collo della bottiglia si chiude con luto d'argilla: la tubulatura *b* chiudesi con un turacciolo di sovero amovibile a volontà. L'apparecchio essendo così disposto togliesi il coperchio M, e per la bocca del forno vi si introduce alquanto carbone acceso, e quindi carbone vegetale che, riposto in sito il coperchio, facilmente si accende a sua volta, mercè la corrente d'aria che tosto si stabilisce. Quando la prima carica di combustibile trovasi in piena combustione si nutre il fuoco con un miscuglio di parti uguali di coke e di carbone vegetale, avvertendo che durante tutta l'operazione la carica del combustibile sia regolarmente distribuita nell'area del forno, e specialmente non resti spazio vuoto sotto la bottiglia, sicchè a questa non possa giungere direttamente l'aria destinata alla combustione se prima non fu

(1) Per seccare l'olio di nafta, come qualunque altro olio volatile, usasi porlo in un recipiente che si possa chiudere esattamente, ed in cui siasi posto prima alquanto cloruro di calcio fuso, e rotto in piccoli pezzi. Il cloruro di calcio è corpo avidissimo d'acqua, e la toglie all'olio interamente, idratandosi: si riconosce che l'olio di nafta è perfettamente secco a che un globetto di potassio che vi s'introduca non produce bollicine gasose, le quali sarebbero d'idrogeno, e non mancano di mostrarsi quando l'olio è umido.

impoverita d'ossigeno passando per una conveniente massa di carbone. La reazione tra il carbonato di potassa ed il carbone non tarda a determinarsi, e si riconosce allo sprigionamento di gas ossido di carbonio, il quale uscendo pel tubo aperto *f g*, misto con vapore di potassio per lo più spontaneamente si accende. Frattanto il vapor di potassio passa pel collo della bottiglia e viene a condensarsi nel recipiente e cade in fondo di esso, dove tosto si trova immerso nell' olio di nafta e per ciò protetto e preservato dall'ossidazione.

Dopo breve tempo dacchè incominciò la condensazione del potassio, l'apparecchio condensatore trovasi portato ad assai alta temperatura, onde rendesi necessario il raffreddarlo: per ciò si fa cadere sul coperchio B un filo d'acqua fredda, la quale si spande sovra tutta la sua superficie, quindi sull'orlo sporgente a modo di tetto *m n*, e vien ricevuta nel sottoposto recipiente. Ciò che trabocca dagli orli di quest'ultimo cade sulla lastra di ferro P, ed è per l'orifizio di scolo T condotto in un secchio od altro vaso qualunque. L'uso dell'orlo sporgente *m n* apparisce chiaro; esso impedisce che l'acqua con cui si raffredda l'apparecchio condensatore penetri entro di questo, il che non potrebbe accadere senza perdita di tutto il potassio.

L'operazione procede regolare per più o men lungo tempo, ma per lo più si osserva di quando in quando che lo sprigionamento del gas ossido di carbonio dal tubo *fg*, o si rallenta notevolmente o cessa affatto: questo segno indica che il collo della storta è ostrutto per materia che vi si fece concreta: in questo caso si corre il pericolo che la tensione dei gas resa forte per l'azione del calore, vinca la resistenza delle pareti della bottiglia, e le rompa, la qual cosa è talvolta accompagnata da scoppio. Ad evitare questo pericolo, apresi la tubulatura *b* rimovendone il turacciolo, e per essa s'introduce la punta dell'asticella di ferro rappresentata nella *fig.* 246, la

fig. 246

quale poi si spinge pel foro del diaframma che divide in due l'apparecchio condensatore, entro il collo della bottiglia, e quivi si muove in giro, e si spinge entro la bottiglia, e si ritrae, affine di staccare la

massa aderente alle pareti del collo, e farla cadere nel recipiente: sgombrato il collo, si estrae l'asta di ferro, e si chiude nuovamente la tubulatura *a*: ricomincia allora lo sprigionamento dei prodotti gasosi dal tubo *fg*, ed il condensamento del potassio. L'operazione è terminata quando il fuoco essendo tuttora gagliardo, e libero essendo da ogni ostacolo il collo della bottiglia, cessa lo svolgimento dei gas dal tubo *fg*. A questo punto si rimuove l'apparecchio condensatore e si lascia raffreddare il forno, per estrarne la bottiglia, ricaricarla, e cominciare una seconda operazione.

§. 384.—La preparazione del potassio quale l'abbiamo esposta, e quale si eseguisce ancora in molti laboratorii, presenta alcuni inconvenienti dei quali gioverà qui far cenno, e che furono posti in evidenza dai sigg. Mareska e Donny. L'esperienza ha infatti dimostrato che operando nel modo finora descritto, e seguendo sempre le norme stesse, la quantità di potassio che si ricava da una determinata proporzione di carbonato di potassa varia assai da un'operazione all'altra, sicchè talvolta assai abbondevole riesca il prodotto, talvolta si riduca a ben poca cosa, del qual fatto due sono le ragioni; 1° la proporzione diversa del carbone e del carbonato di potassa, 2° il modo di condensazione del potassio.

Quanto alla proporzione del carbone le ricerche dei chimici succitati hanno dimostrato essere cosa essenziale che la sua quantità sia appunto quella che si richiede per convertirsi tutto in ossido di carbonio, reagendo coll'acido carbonico del carbonato di potassa e coll'ossigeno della potassa. Se la quantità di carbonio è scarsa, non tutto il potassio sarà ridotto: nuoce pure e scema la produzione del potassio una troppo grande quantità di carbone.

La composizione del carbonato di potassa KO,CO^2 conduce a questa conclusione che 100 parti di questo sale vogliono essere mescolate con 17,36 di carbone. Ora, sia che si adoperi bitartrato di potassa puro, sia (ed a più forte ragione) che si ricorra al tartaro greggio rosso o bianco, non si potrà che per accidente ottenere un miscuglio di carbonato di potassa e di carbone, che contenga esattamente la voluta proporzione di carbone: perciocchè e pel sale puro, e pel greggio, influiscono assai sulla natura del residuo della calcinazione, la temperatura a cui questa si fa, la maggiore o minore rapidità colla quale essa si pratica, e finalmente la più o meno perfetta esclusione dell'aria dalla materia calcinata durante il suo raffreddamento; e

quanto al sale greggio, la proporzione del carbone dipende altresì, ed in gran parte dalla maggiore o minore sua ricchezza di materie organiche insieme con esso deposte dal vino che lo produsse. Egli è pertanto impossibile calcinando bitartrato di potassa greggio l'ottenere sempre un misto che si presti alla facile estrazione del potassio.

Gli autori consigliano adunque di calcinare in vaso chiuso il bitartrato di potassa, colla precauzione di evitare per quanto è possibile l'accesso dell'aria (1), specialmente durante il raffreddamento del crogiuolo, e procedere quindi all'analisi del residuo ottenuto. Se questa mostra che il miscuglio ottenuto è o troppo povero, o troppo ricco di carbonio, è d'uopo, secondo essi, di mescolare in proporzione conveniente una nuova quantità di quel tartaro che lo ha fornito, con una conveniente proporzione di un altro tartaro che esperienze precedenti abbiano dimostrato fornire minore o maggiore ricchezza di carbonio (2).

Gli autori citati riprovano l'addizione di carbone in polvere grossolana, consigliata da Brunner; esso non ha marcata efficacia nella reazione; e quanto all'ufficio suo di rendere la massa salina permeabile ai corpi gasosi, credano gli autori ottenersi questo scopo, non polverizzando il carbonato di potassa, ma solo frantumandolo prima d'introdurlo nella bottiglia.

Nel tartaro greggio si contiene pure tartrato di calce. Questo si converte durante la calcinazione in carbonato di calce. Gli autori ci-

(1) Vedremo a suo tempo che nella calcinazione del tartaro greggio in contatto dell'aria, si forma cianuro di potassio per combinazione dell'azoto atmosferico col carbonio, e per riduzione di potassio operata dal carbonio. Il cianuro di potassio non è più capace di decomporsi in guisa da fornire potassio isolato. Questa considerazione viene essa pure a conferma della necessità di calcinare il bitartrato di potassa in modo che l'aria non vi abbia accesso.

(2) Gli autori trovarono che un tartaro rosso che loro avea forniti risultati poco favorevoli, avea dato alla calcinazione più del doppio di carbone che non era necessario secondo la teoria; che per l'incontro il buon cremore di tartaro puro avea dato un residuo che corrispondeva ai dati teorici, e forniva abbondante prodotto in potassio. La determinazione della quantità di carbonio contenuto nel prodotto della calcinazione del tartaro non presenta difficoltà: si pesa una quantità determinata di questo prodotto, si scioglie nell'acqua e si filtra su d'un filtro pesato: il carbone rimane su questo, e vi si lava compiutamente, poi si essica col filtro e si pesa: dal peso totale si sottrae quello del filtro e si ha per differenza il peso del carbone.

tati trovarono varia assai la proporzione di questo sale nei varii tartari per essi calcinati, e dalle loro esperienze furono condotti a conchiudere essere necessario che il miscuglio contenga perciò, oltre al carbone destinato a decomporre il carbonato di potassa, tanto carbonio quanto si richiede per ridurre in ossido di carbonio l'acido carbonico del carbonato di calce. La composizione del carbonato di calce è espressa dalla formola CaO,CO^2: quando questo sale si calcina in contatto con carbonio ad alta temperatura, si decompone, se ne sprigiona acido carbonico il quale in contatto del carbonio si converte in ossido di carbonio, lasciando per residuo della calce caustica, che non è suscettibile di ridursi a calcio metallico. La decomposizione si esprime colla formola

$$CaO,CO^2+C=CaO+2CO:$$

dal che si deduce che per convertire in ossido di carbonio tutto l'acido carbonico di 100 parti di carbonato di calce si esigono 12 parti di carbonio.

L'analisi adunque del tartaro calcinato riesce necessaria, perchè si sveli la relativa quantità del carbonato di potassa e del carbonato di calce, e si veda se in esso si contenga o no quel tanto di carbonio che si esige pel doppio scopo, della decomposizione dell'acido carbonico del carbonato di potassa e del carbonato di calce, e della riduzione del potassio. Senza questa precauzione la riduzione del potassio sarebbe incompiuta, per la sottrazione di una parte del carbonio, operata dall'acido carbonico del carbonato di calce (1).

(1) Quando si abbia a riconoscere in un tartaro calcinato la quantità relativa di carbonato di potassa, carbonato di calce e carbone, gioverà procedere nel modo seguente. Si prenderà una quantità esattamente pesata della materia, e si tratterà a caldo con acqua distillata, la quale scioglierà il carbonato di potassa. Filtrando il liquido torbido su di un filtro pesato si avrà su questo il residuo insolubile di carbonato di calce e carbone: si laverà questo residuo accuratamente, finchè sia interamente esportato tutto il carbonato di potassa: si seccherà il filtro colla sostanza contenutavi e si peserà: dal peso trovato si toglierà il peso del filtro: la differenza sarà il peso collettivo del carbonato di calce e del carbone. Si porterà il filtro stesso su d'un piccolo imbuto di vetro, e si laverà sovr'esso la materia contenutavi con alquanto acido cloridrico, che discioglierà tutto il carbonato di calce, quindi con acqua pura la quale esporterà il cloruro di calcio generato dalla decomposizione del carbonato di calce. Il residuo che si avrà sul filtro sarà di carbone puro, il cui peso si potrà determinare direttamente seccandolo sul filtro, pesandolo con questo, e sottraendo dal peso ottenuto il peso del filtro.

Esaminando il modo di condensazione del potassio consigliato da Brunner, gli autori trovarono che esso è assai difettoso. Primieramente essi osservarono che il potassio, il quale perviene allo stato di vapore entro l'apparecchio condensatore di Brunner, va, per così dire, interamente perduto, perchè si trascina insieme col gas ossido di carbonio fuori dell'apparecchio, e quivi arde perdendosi nell'atmosfera (1): in recipienti di grande capacità difficilmente si condensa il potassio vaporoso quando è misto con gas ossido di carbonio.

Il potassio che si raccoglie nel condensatore di Brunner, è quello soltanto che condensatosi nel collo della storta distilla e cade nel petrolio. Ma questa quantità di potassio non rappresenta che una piccola frazione di quel tanto di questo metallo che si condensa nel collo; la maggior parte di esso ridotto a liquidità entro il collo stesso, trovasi in tal condizione di temperatura da reagire coll'ossido di carbonio, e convertirsi in quel corpo nero di cui abbiamo più sopra fatto cenno, da cui il metallo più non si può ricavare (2). A rimediare a quest'inconveniente si propose, e con ragione, di dare poca lunghezza al collo della storta, e di chiudere il forno dalla parte che a questo corrisponde con una lastra di ferraccio sottile, perchè il calore che

(1) La quantità di vapore di potassio che brucia lanciato nell'aria pel tubo *f g* dell'apparecchio superiormente descritto, è tale che l'operatore trovasi fortemente molestato dalla potassa sommamente divisa che esso genera, e rende l'aria del laboratorio insoffribile a chi la respira. A questo inconveniente si può ovviare in parte facendo in modo che sopra l'apparecchio si determini un buon tirante d'aria.

(2) Il corpo nero di cui qui è discorso, è una combinazione di potassio e d'ossido di carbonio: si può preparare direttamente facendo passare ossido di carbonio puro, entro un tubo alquanto ampio che contenga potassio tenuto in fusione per mezzo di conveniente temperatura. Questo corpo si scioglie nell'acqua con sprigionamento di un gas infiammabile: la soluzione è rosso-gialla, ha reazione fortemente alcalina: evaporata a dolce calore fornisce lunghi aghi di un sale a base di potassa, che chiamasi croconato di potassa: l'acido croconico ha composizione corrispondente alla formola C^5O^4, e satura 1 equiv. di potassa KO. Il croconato di potassa non è il primo prodotto della reazione dell'acqua sulla materia nera succennata: se questa s'inumidisce con poca acqua, o meglio se dopo averla lavata con alquanto alcool, si lascia esposta all'aria umida, essa si converte in gran parte in un altro sale, che chiamasi rodizonato di potassa, nel quale la base è combinata con l'acido rodizonico C^7O^7. Il rodizonato di potassa ha composizione corrispondente alla formola $(KO)^3,C^7O^7$. Abbiamo creduto opportuno accennare a questi fatti, affinchè non riescano nuovi a chi fabbricasse potassio.

si produce nel forno mantenga il collo a tal temperatura, a cui il potassio non reagisca sull'ossido di carbonio, talchè conservandovisi liquido, facilmente cada nel sottoposto recipiente. Questa disposizione dell'apparecchio, mentre evita od almeno diminuisce le ostruzioni del collo della storta, ha tuttavia l'inconveniente di accrescer la quantità di potassio che non condensato giunge nel recipiente, e si perde insieme coll'ossido di carbonio pel tubo *fg* (*fig.* 244).

Agli inconvenienti surriferiti dobbiamo aggiungere ancora i seguenti. La forma rettangolare del forno fu dagli autori, dei quali esponiamo le ricerche, trovata poco conveniente, per la regolare distribuzione del combustibile, e per l'uniforme riscaldamento della bottiglia in cui si distilla il potassio.

La lutatura d'argilla, secondo essi, non protegge bastantemente la storta dall'ossidazione e dai guasti che ne derivano; essa si fende facilmente e si stacca per leggieri urti meccanici.

Come siasi dai signori Mareska e Donny ovviato a tutti gli inconvenienti sovra indicati, apparirà dalla descrizione del loro apparecchio, il quale è rappresentato dalle *figg.* 247, 248 e 249.

La *fig.* 247 mostra il forno a cui è tolta la parete anteriore, ed in

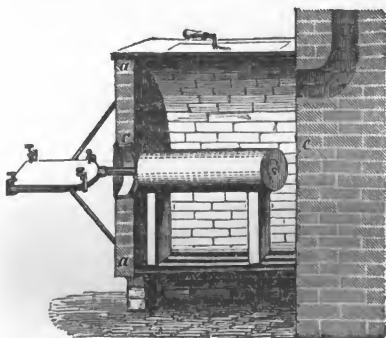



fig. 247

esso la bottiglia di ferro in cui si decompone il misto di carbonato di potassa e carbone, adagiata sopra due mattoni refrattarii, ed unita al recipiente condensatore. Il forno è allargato alla metà della sua

altezza, e quivi ha 38 centimetri di larghezza. La sua lunghezza *cc* è essa pure di 38 centimetri; l'altezza *a a* misurata dalla graticola al coperchio è =50 centimetri. In alto esso è munito di un coperchio mobile di ferro battuto, e comunica con un cammino di bastante altezza, che vi determina una forte corrente d'aria. Esso vuole essere costrutto con buoni mattoni refrattarii. La parete corrispondente al collo della bottiglia ha un'apertura circolare di 14 centimetri di diametro, rinforzata da un cerchio di ferro che la limita internamente; quest'apertura si chiude durante l'operazione con una lastra di lamiera di ferro, nel cui centro è praticato un foro che riceve il collo della bottiglia.

La graticola si compone di 5 spranghe di ferro mobili, aventi 25 millimetri di spessezza, e collocate alla distanza di 22 millimetri l'una dall'altra.

La bottiglia è di ferro battuto: a preservarla dall'ossidazione, a vece dell'argilla usano i chimici succitati il borato di soda, il quale ridotto in polvere, e sparso sopra la bottiglia, quando è giunta a calore rosso, vi si strugge sopra, aderisce alla sua superficie, e reso liquido, scorre sovr'essa e va a coprire anche quella sua parte che guarda la graticola. Il borato di soda strutto in tal modo, forma sovra il ferro una crosta vetrificata, la quale toglie il contatto dell'aria con esso, e lo preserva dall'ossidazione (1).

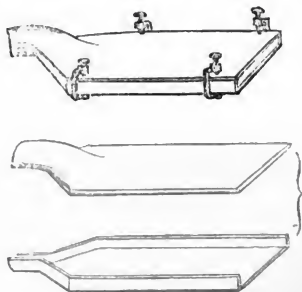
Il collo che si unisce a vite alla bottiglia, è lungo solo 11 centimetri; esso non deve sporgere fuori del forno che di 1 o 2 millimetri.

Introdotto il tartaro calcinato entro la bottiglia, si comincia a fare nel forno un lentissimo fuoco che a poco a poco si accresce. Dapprincipio si alimenta il forno con semplice carbone vegetale, poi con carbone misto a coke. Non è raro il vedere sprigionarsi dalla bottiglia alquanto mercurio che era aderente alle interne sue pareti; tanto che dura quest'esalazione, è mestieri evitare un troppo forte riscaldamento.

Quando la riduzione del potassio è incominciata, il che ha luogo dopo un'ora circa di riscaldamento, e quando si pervenne alla tem-

(1) Operando nel modo descritto, si possono a detta degli autori eseguire anche 5 operazioni successive colla medesima bottiglia, la quale lutata con argilla non avrebbe potuto reggere che a due operazioni.

peratura del rosso bianco, osservasi dall'orifizio del collo della bottiglia uscire un gas che spontaneamente s'infiamma e che è ossido di carbonio che trascina con sè il potassio in vapori. Se in quel momento s'introduce nel collo della bottiglia una spranghetta di ferro; e vi si lascia qualche istante, quindi si estrae, la si vede coperta di globettini di potassio. A tal punto si unisce al collo il recipiente in cui si deve condensare il metallo. È questo rappresentato in sito nella *fig.* 247, ed isolato e scomposto nella *fig.* 248; esso è una sca-

fig. 248

tola allungata, poco spessa, e di forma quasi rettangolare, costrutta con lamiera di ferro spessa 4 millimetri. La lunghezza di questa scatola è di 30 centim., la larghezza di 12 centim., l'altezza 6 millim. La formano due parti, una inferiore a margini rilevati, l'altra superiore che si appoggia sull'orlo della precedente, e vi si può mantenere ad esatto combaciamento col mezzo di viti di pressione. Le *fig.* 247 e 248 indicano chiaramente che ad uno degli estremi di questa scatola le due sue parti si restringono e s'incurvano a modo di due semicanali, i quali pel combaciamento dei loro orli vengono a costituire un canale intiero, che ha diametro corrispondente al diametro esterno del collo della bottiglia, e può riceverlo a giusto fregamento. Le figure stesse mostrano altresì che all'altro estremo opposto a quello che guarda il forno, la scatola rimane aperta per dare uscita ai gas che si svolgono nella riduzione del potassio. L'apparecchio condensatore congiunto alla bottiglia che sta nel forno, ha d'uopo d'essere tenuto in sito con qualche ordigno, come sarebbe un complesso di

alcuni fili di ferro alquanto robusti, fissati per un loro estremo alle pareti del forno, e per l'altro uniti all'apparecchio stesso.

L'operazione è qui ancora accompagnata da sprigionamento di gas ossido di carbonio, il quale si disperde uscendo dalla scatola, e trascinando ancora vapore di potassio, ma in quantità sommamente minore di quella che si perde nell'apparecchio di Brunner. Il potassio che esce vaporoso dalla bottiglia, passa a condensarsi immediatamente nella scatola che fa l'ufficio di recipiente, e la quale si mantiene fresca durante tutta l'operazione coprendola con tele bagnate con acqua.

Cessato lo sprigionamento del gas, si stacca il recipiente dal collo della bottiglia, e si porta rapidamente insieme col potassio che vi si è condensato entro una cassetta che si tiene fredda e che contiene olio di nafta tanto che fa d'uopo perchè il recipiente tutto vi s'immerga; il che fatto, si chiude tosto la cassetta con un coperchio. Dopo qualche tempo si estrae il recipiente, si apre, e se ne distacca il potassio che si serba per l'operazione della purificazione.

Da quanto siam venuti esponendo intorno alle modificazioni introdotte nella fabbricazione del potassio, si comprende quali sieno i vantaggi di queste. La brevità del collo della bottiglia e la poca sporgenza sua fuori del forno, fa sì che il potassio non vi si condensi: rare perciò riescono le ostruzioni, e raro il bisogno di sgombrare il collo, la qual cosa d'altronde non presenterebbe nissuna difficoltà nell'apparecchio modificato. Il potassio tostochè varcò l'orifizio del collo, trovasi in contatto di pareti ben raffreddate, sulle quali prontamente si solidifica, onde non va soggetto a quelle alterazioni che soffrirebbe quando a più alta temperatura e fuso si trovasse a contatto coll'ossido di carbonio.

Operando nell'apparecchio descritto e colle cautele che abbiamo esposte, si ottiene un prodotto che supera quello che si ricava pel consueto coll'apparecchio di Brunner. La carica della bottiglia è di 800 o 900 gr., il prodotto è ordinariamente di 200 o 250 gr.; esso non fu mai minore di 150.

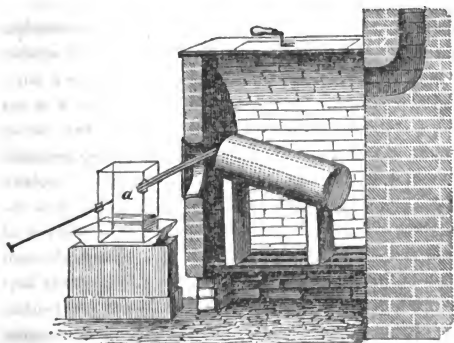
§. 385. — Il potassio ottenuto coi metodi sovradescritti, non è puro; esso contiene alquanto carbonio, ed una più o meno ragguardevole proporzione di quella materia nera che risulta dall'azione dell'ossido di carbonio sul potassio. Gettato nell'acqua, si ossida, svolge idrogeno, e si converte in potassa, ma colora l'acqua in giallo, segno della formazione di croconato di potassa.

La presenza della materia nera più volte menzionata comunica al potassio una singolare proprietà che merita d'essere menzionata. Il potassio così impuro, quando si lascia per qualche tempo esposto all'aria, si annerisce e si fa detonante per fregamento. Come ciò avvenga, non è cosa di cui i chimici abbiano data spiegazione; certo si è che detonante esso si fa altresì per lunga conservazione nell'olio di nafta. Ond'è che il conservare il potassio così impuro sarebbe cosa non esente da pericoli anche gravi, i quali si evitano con pieno successo quando il potassio prontamente si purifichi. Due procedimenti si consigliano a tale scopo; il primo consiste in una semplice filtrazione per mezzo di una tela. La grande fusibilità del potassio rende facile quest' operazione: per ciò s'introduce il metallo impuro in un sacchetto di tela fitta; questo legato al suo collo, s'introduce in un bagno di petrolio che si scalda a temperatura alquanto superiore a +50°. Il potassio si strugge, e fatto perfettamente liquido può per via d'una leggera compressione praticata sul sacchetto, venirne espresso in forma di piccole goccioline, le quali si riuniscono quindi in masse maggiori, e si solidificano pel successivo raffreddamento. Questo modo d'operare non procura che un'imperfetta purificazione, la quale non si può conseguire compiuta che per via della distillazione. Nel descrivere quest'operazione seguiremo ancora gl'insegnamenti dei signori Mareska e Donny.

Si distilla il potassio in una bottiglia di ferro in tutto identica a quelle che servono alla sua preparazione. Tuttavia è mestieri che l' interna sua superficie sia monda da quel poco mercurio che potrebbe esservi ancora aderente quando essa avesse servito alla conservazione e trasporto di questo metallo; ed inoltre che l'interno di essa non abbia tracce d'ossido di ferro. Nel primo caso, il potassio distillato riuscirebbe imbrattato di mercurio; nel secondo, una parte di potassio si ossiderebbe per l'ossigeno dell'ossido di ferro. A rendere monda affatto la bottiglia che si destina all'operazione che descriveremo, giova introdurla in un forno tra carboni accesi, scaldarla così a calore rosso, e far passare entro essa una corrente di gas idrogeno secco; questo insieme col calore favorisce la dispersione del mercurio, e riduce a metallo l'ossido di ferro.

Preparata in tal guisa la bottiglia, vi s'introducono 500 o 600 gramme di potassio in una volta; all'orifizio di essa si adatta una canna da fucile della lunghezza di 27 centimetri incirca, a cui si dà

un'inclinazione di alcuni gradi sull'asse della bottiglia. Questa munita così del suo collo si colloca entro un forno identico a quello che già fu descritto nel §. 383 (*fig.* 249), in guisa che sostenuta da due mat-

fig. 249

toni d'ineguale altezza, prenda una dolce inclinazione verso la sua parte posteriore, e la canna da fucile, che vi fa l'officio di collo, sia inclinata in basso dal punto d'unione colla bottiglia verso il suo orifizio, a cui si deve poi unire il recipiente condensatore. Il tubo suddetto deve uscire dal forno per 10 centimetri. Disposta così la bottiglia, si fa nel forno un fuoco moderato, col cui mezzo si scaccia quel poco olio di nafta che è aderente al potassio, e che si può, se pur vuolsi, raccogliere. Cessata la distillazione della materia oleosa, si annette al collo della bottiglia il recipiente in cui deve condensarsi il potassio. È questo una cassetta rettangolare di rame (*fig.* 249 *a*), alta 27 centimetri, e la cui base ha 10 centimetri di larghezza sopra 18 di lunghezza. Essa è munita di coperchio mobile, ed inoltre ha nelle sue due pareti verticali più larghe due aperture circolari, opposte l'una all'altra ed a tali altezze che la retta di congiunzione dei loro centri prenda un'inclinazione corrispondente a quella che ha il collo della bottiglia quando questa è in sito nel forno. Di queste aperture una, quella che è più alta, è munita di una tubulatura di forma conica, e riceve il collo della bottiglia; l'altra più bassa ed opposta alla precedente, è chiusa da un turacciolo di stoppa, che

riceve nel suo centro, a fregamento, un'asticella metallica, la cui direzione corrisponde all'asse del collo della bottiglia, talchè si può spingere in esso a volontà.

Collocata la bottiglia col potassio da distillarsi nel forno, ed adattato il recipiente al suo collo, si procede alla distillazione facendo un conveniente fuoco. In sul principio, fredda essendo ancora quella parte del collo che sta fuori del forno, v'ha pericolo che il potassio che vi si condensa vi generi un'ostruzione: ad ovviare a questo inconveniente giova scaldare questa parte del collo colla fiamma d'una lampada a spirito. Quando poi la distillazione è bene avviata, la temperatura del collo è di per sè bastevole perchè il potassio condensandovisi, si conservi liquido, e cada in gocciole nel recipiente e nell'olio di nafta che questo contiene. Se il collo si mostrasse infuocato fin presso al recipiente, converrebbe raffreddar quello e questo, e scemare alquanto la forza del fuoco nel forno. Quando per l'incontro si scorgesse meno calda del dovere la porzione del collo che sta fuori del forno, converrebbe attivare la combustione in quest'ultimo, e coll'asta mobile di cui è munito il recipiente, procurare di sgombrare il collo dal potassio che in tal caso assai di leggeri vi si condensa e può chiuderlo. L'operazione è compiuta quando, libera essendo la comunicazione tra la bottiglia ed il recipiente, ed il fuoco durando bastantemente gagliardo, la porzione esterna del collo non si mostra tuttavia incandescente. Allora si rimuove il condensatore, ed in esso si rinviene il potassio sotto forma di masse arrotondate e brillanti. In generale la quantità del prodotto rappresenta $^2/_3$ del peso del potassio impiegato. Resta nella storta una sostanza carbonosa, leggera, spugnosa, contenente una piccola quantità di potassa.

Quando il potassio che si distilla è sommamente impuro, si svolgono dalla storta in sul fine dell'operazione, gas infiammabili, ai quali è necessario dare l'uscita sia rimovendo l'asta metallica dall'apertura del condensatore in cui essa è collocata, sia per mezzo di un'apertura qualunque praticata nell'alto del condensatore.

Dopo la distillazione il collo della bottiglia contiene una piccola quantità di potassio, il quale è impuro, e pel contatto dell'aria può farsi detonante: è conveniente lo staccare il collo dalla bottiglia ed immergerlo interamente nell'acqua: così si evita ogni pericolo di danno a cui potrebbe dar luogo la materia in esso contenuta. Una distillazione sola non dà per lo più potassio affatto

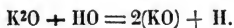
puro: per averlo tale, è mestieri procedere ad una seconda distillazione affatto identica d'altronde alla precedente (1).

Potassio ed Ossigeno.

§. **386**. Il potassio si combina in tre proporzioni distinte coll'ossigeno, e genera tre ossidi, dei quali il primo chiamasi sott'ossido, il secondo protossido, il terzo tritossido o perossido di potassio. Di questi uno solo è basico, cioè il protossido.

Sottossido di Potassio $K^2O = 539$.

§. **387**. Quando si lascia potassio tagliato in lamelle ampie e sottili in contatto dell'aria umida, esso assorbe ossigeno, perde lo splendore metallico, e si converte in un ossido il quale contiene in 100 parti 9,28 di ossigeno. La sua composizione si rappresenta da K^2O. Quest'ossido posto in contatto dell'acqua, la decompone svolgendone idrogeno, e convertendosi in potassa. La quantità d'idrogeno che in questa reazione vien posta in libertà, è la metà appunto di quella che si otterrebbe da un peso di potassio eguale a quello che si contiene nella quantità di sottossido impiegato. La reazione si esprime colla formola

$$K^2O + HO = 2(KO) + H.$$

In contatto dell'aria quest'ossido si accende a temperatura di $+ 25^o$ o $+ 30^o$, e si converte in potassa e tritossido di potassio.

---

(1) Abbiamo creduto opportuno riferire pel minuto i procedimenti di preparazione e purificazione del potassio, perciocchè sarebbe cosa desiderabile che in Italia qualche chimico vi si applicasse. Finora non ci procuriamo potassio che pel commercio colla Francia e colla Germania: il suo prezzo ancora molto elevato, è un ostacolo a più frequente impiego di questo metallo nei laboratorii.

PROTOSSIDO DI POTASSIO $KO = 589$.

§. **388.** Il protossido di potassio, o potassa, si conosce in due condizioni differenti, anidro cioè, ed idratato, ossia in combinazione coll'acqua. La potassa anidra non ha importanza per noi: perciò direm solo che essa può ottenersi ossidando direttamente il potassio, purchè per 489 parti di metallo s'impieghino esattamente 100 parti di ossigeno. Il corpo che si ottiene in tal guisa non decompone più l'acqua, ma vi si combina con istraordinaria elevazione di temperatura e vi si converte in idrato. La sua formola è KO.

§. **389.** Importantissimo per le arti, per l'incontro, è l'idrato di potassa, di cui perciò gioverà che qui si espongano minutamente i procedimenti di preparazione, le proprietà e le applicazioni.

Il metodo più generalmente seguito nella preparazione dell'idrato di potassa consiste nel decomporre il carbonato di potassa col mezzo della calce.

Si faccia una soluzione debole di carbonato di potassa, ed a questa si aggiunga acqua di calce: immediatamente si otterrà un precipitato bianco, pesante di carbonato di calce. Questa semplicissima reazione si esprime dalla formola

$$\underbrace{KO,CO^2}_{\text{1 eq. di carbonato di potassa}} + \underbrace{CaO}_{\text{1 eq. di calce}} = \underbrace{KO}_{\text{1 eq. di potassa}} + \underbrace{CaO,CO^2}_{\text{1 eq. di carbonato di calce.}}$$

L'insolubilità del carbonato di calce è la condizione da cui muove questa decomposizione, la quale parrebbe in opposizione con altri fatti, dai quali risulta essere la potassa una base assai più energica che non è la calce. A preparare potassa caustica si prende una parte di carbonato di potassa, e si scioglie in 10 parti d'acqua (1);

(1) Questa quantità d'acqua che pare stragrande, ed è diffatto maggiore di quella che si richiede per sciogliere il carbonato di potassa, è tuttavia necessaria: se si facesse una soluzione concentrata di carbonato di potassa, e vi si aggiungesse calce, non si giungerebbe a decomporre il sale di potassa, e la calce si conserverebbe caustica. Una soluzione concentrata di potassa caustica bollendo con carbonato di calce, toglie a questo l'acido carbonico convertendolo in calce caustica.

il liquido si introduce in una caldaia di ferro ben pulita, e si porta alla bollizione. D'altra parte si prendono 3 o 4 parti di calce viva, che si bagna con alquant'acqua perchè si sfiorisca, poi vi si aggiunge tant'acqua che basti per convertirla in latte. Questo si versa a poco a poco entro la caldaia stessa in cui bolle la soluzione di carbonato di potassa, e ad intervalli, esplorando il liquido per osservare l'andamento dell'operazione. La calce aggiunta al liquido bollente presenta una mutazione nel suo stato d'aggregazione che è conseguenza dell'azione chimica che essa esercita sul carbonato di potassa: da leggera e lattiginosa si fa pesante e granosa; talchè, se il liquido in cui essa è sospesa si lascia per poco in riposo, rapidamente si precipita. Raccolto alquanto di questo precipitato, egli è facile riconoscere che esso è carbonato di calce, poichè gli acidi lo disciolgono con effervescenza.

Quando buona parte della calce venne addizionata al liquido, egli è mestieri esplorar questo, per vedere se ancora vi si contenga carbonato di potassa. Perciò se ne prende una piccola porzione, si filtra rapidamente per carta, e nel liquido limpido si versa alquant'acqua di calce: se questa vi determina la formazione d'un precipitato, è segno che rimane ancora carbonato di potassa da decomporsi, ed è necessario aggiungere ancora nuova calce alla soluzione e protrarre ancora la bollizione. L'operazione è compiuta quando l'acqua di calce non produce più intorbidamento nel liquido filtrato.

Alcune avvertenze sono necessarie nell'eseguire questo saggio. 1° È mestieri che la soluzione che si esplora non sia affatto bollente, perciocchè la calce è meno solubile a caldo che a freddo: 2° La soluzione di potassa non deve essere molto concentrata, perciocchè la calce vi sarebbe poco solubile, e si precipiterebbe come calce caustica, intorbidando il liquido come se fosse carbonato di calce.

A meglio chiarire se tutto il carbonato di potassa è decomposto, giova prendere una porzione del liquido filtrato ed ancora caldo, ed instillarvi acido cloridrico concentrato: se v'ha ancora anche poco carbonato di potassa, l'acido cloridrico vi produce effervescenza.

La decomposizione essendo compiuta, si filtra rapidamente il liquido; questa operazione si pratica ordinariamente attraverso filtri di carta, ma essa riesce in tal guisa troppo lenta. Meglio è servirsi di un imbuto di vetro, nel cui collo si introduce un turacciolo, non compresso tuttavia, di cotone, su cui si pone un sottile strato di sabbia ben pura (1). La filtrazione riesce per questa maniera assai pronta, e la soluzione si ottiene perfettamente limpida.

Il precipitato si lava sul filtro con poca acqua, la quale si unisce alla soluzione più concentrata ottenuta in precedenza.

La soluzione di idrato di potassa si può conservare lungo tempo inalterata, purchè sia chiusa in recipienti ai quali l'aria non possa avere accesso: in vasi aperti essa assorbirebbe prontamente l'acido carbonico dell'aria, talchè si ripristinerebbe, in parte almeno, il carbonato di potassa che si era decomposto per mezzo della calce. Questa facilità con cui la potassa assorbe l'acido carbonico è la ragione per cui dicemmo doversi filtrare la soluzione caustica colla maggiore possibile rapidità.

Quando vuolsi ricavare dalla soluzione la potassa caustica, è d'uopo sottoporre quella all'evaporazione, la quale si eseguisce in una caldaia di ferro ben pulita, o meglio in una cassola d'argento (2). Perciò si pone il vaso evaporatore, contenente una piccola quantità di liquido, sopra un fuoco gagliardo di carbone, e si porta rapidamente alla bollizione; poi vi si aggiunge a piccole porzioni il rimanente della soluzione, avvertendo che il fuoco si mantenga sempre bastantemente intenso perchè la bollizione non venga interrotta. In tal guisa la superficie del liquido trovasi di continuo coperta da uno strato di vapore acquoso, il quale osta a che la potassa lambita dall'aria assorba acido carbonico. Sul termine dell'operazione il liquido acquista la consistenza d'un sciroppo: egli è necessario allora portare la temperatura del vaso evaporatore fino al rosso incipiente, e mantenervelo finchè la materia cessi dal bollire e sia liquida affatto, cioè fusa per virtù del calore. A questo punto si rimuove il vaso dal fuoco, e la potassa si cola sopra una lastra metallica ben pulita, su cui ben tosto si raffredda e si solidifica, poi si rompe

(1) Giova che questa sia stata trattata con soluzione di potassa bollente.

(2) I recipienti di terra verniciata, quelli di grès o di porcellana non servirebbero a questa operazione, poichè verrebbero prontamente guasti.

a pezzi e si introduce entro alberella di cristallo che si chiude con turacciolo smerigliato.

Con questo modo di precedere, si può ottenere potassa pura, purchè si adoperi carbonato di potassa che non contenga altra materia salina, e pure siano altresì la calce impiegata, e l'acqua adoperata a sciogliere il carbonato di potassa ed a diluire la calce. Il prodotto di questa operazione è l'idrato di potassa, la cui composizione è espressa dalla formola KO,HO; essa contiene 1 equiv. di potassa =589, ed 1 equiv. d'acqua =112,5, ed ha perciò la seguente composizione in 100 parti:

Potassa. . . .	83,96
Acqua	16,04
	100,00

Abbiam detto che ad ottenere potassa pura sarebbe mestieri che si adoperasse carbonato di potassa che non contenesse sali stranieri: vedremo a suo tempo come questo sale si prepari colla calcinazione di un misto di bitartrato di potassa e nitrato di soda.

§. **390**.—Per lo più alla preparazione della potassa caustica in grande si destina il carbonato di questa base quale si trova in commercio, proveniente vuoi dalla lisciviazione delle ceneri delle piante terrestri, vuoi dall'abbruciamento delle fecce dei vasi vinarii: in questi casi, astrazione fatta di quei sali che si contengono nell'acqua che si adopera, e delle materie straniere che può contenere la calce, la potassa caustica preparata secondo il metodo indicato è sempre impura; essa contiene generalmente insieme a più o meno di carbonato di potassa, formatosi durante la filtrazione e l'evaporazione della soluzione, alcuni sali, quali sono il solfato di potassa, il solfato di calce, il cloruro di potassio: la potassa in tale condizione chiamasi potassa *alla calce*: essa può servire ad alcuni usi nelle arti e nella chirurgia, ma non potrebbe adoperarsi come reagente: essa può tuttavia purificarsi nel modo seguente. La soluzione di potassa si evapora a consistenza di miele: poi si introduce in un recipiente che si possa chiudere esattamente, e vi si aggiunge una quantità d'alcoole rettificato, tale che equivalga in peso ad $^1/_3$ del peso primitivo del carbonato di potassa impiegato. Si agita il miscuglio, quindi si lascia in riposo. Dopo qualche tempo il liquido

contenuto nel vaso si osserva diviso in tre strati distinti: l'uno inferiore costituito da una posatura di solfato di potassa e solfato di calce, privati ambidue d'acqua dal contatto dell' alcoole. Sovr'esso trovasi uno strato assai denso, liquido, che è una soluzione di cloruro di potassio, di solfato e carbonato di potassa; a questa finalmente sovrasta come più leggiera la soluzione di pura potassa caustica nell'alcool, colorata sempre in giallo bruno. Quest'ultima si separa dagli strati sottostanti sia colla decantazione, sia col mezzo di un sifone, e si versa in una cassola d' argento in cui si evapora rapidamente per discacciarne tutto l'alcool (1). Al termine dell'operazione si forma una materia nerastra leggera, la quale cuopre la potassa idratata fusa, e simile, quanto all'aspetto, ad una sostanza oleosa. Per lo più usasi togliere quella materia nera col mezzo di una spatola di argento, e colare quindi la potassa sopra una lastra metallica; talvolta basta radunar quella materia in un punto della cassola in cui si opera, e decantar tosto la potassa fusa, la quale facilmente si separa dalla materia suddetta che aderisce alla superficie della cassola.

La potassa raffreddata e solidificata si rompe in pezzi e si pone in serbo in vaso che esattamente si chiuda.

La potassa così preparata, e che chiamasi *potassa all'alcool*, è per così dire pura; essa non contiene ordinariamente che piccole quantità di cloruro di potassio, che non è affatto insolubile nell'alcool, e poco carbonato di potassa, la cui formazione non si può interamente evitare, sia per l'azione dell'aria, sia per la decomposizione della materia nera sovraccennata, la quale coi suoi elementi fornisce acido carbonico.

(1) Quando si fabbricasse potassa in grandi quantità, siccome si fa nelle officine che forniscono reagenti ai laboratorii chimici, giova che non si sciupi l'alcool che scioglie la potassa purificata. Il ricuperarlo torna assai facile quando si abbia una storta assai ampia d'argento, in cui si distilli la soluzione alcoolica della potassa, condensando i vapori in un refrigeratore. Taluno opera questa distillazione in storta di vetro: si avverta tuttavia che la potassa con lunga bollizione intacca le pareti della storta, e ne prende silice facendosi impura. Oltracciò egli è facile che sotto l'azione della soluzione di potassa e del calore la storta di vetro si rompa con perdita della materia che vi è contenuta. La soluzione, da cui si ricuperò la maggior parte dell'alcool, si porta quindi nella cassola d'argento per compiere in questa la evaporazione.

Il procedimento che abbiamo descritto può seguirsi altresì quando si trovi in commercio potassa caustica impura, e si voglia procedere a purificarla (1).

Per gli usi farmaceutici, come altresì pel comodo impiego della potassa nei laboratorii, suolsi questa colare entro uno stampo metallico in cui essa si conforma a modo di cilindri.

Le figure 250 e 251 rappresentano lo stampo che è formato di

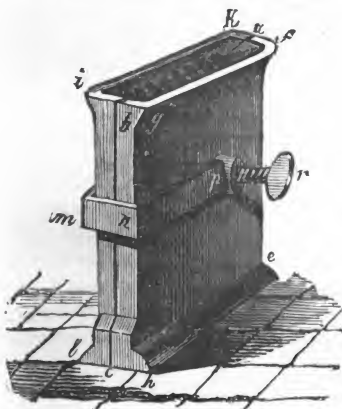
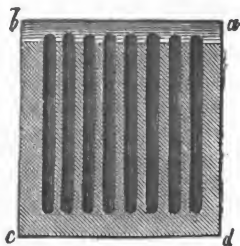



fig. 250 fig. 251

due parti *abcdefgh*, ed *abcdikl*, le quali si possono unire insieme per esatto combaciamento, e tenersi in sesto mediante una lamina di metallo *o m n p* che le abbraccia amendue, ed una vite di pressione *z*. La figura 251 mostra una delle due metà dello stampo, la quale presenta la superficie colla quale essa deve combaciare coll'altra metà. Questa superficie è solcata da otto semicanali cilin-

(1) Altri metodi furono proposti per preparare la potassa pura: essi possono tornare utili in casi particolari di ricerche delicatissime, nelle quali la presenza di pochissima quantità di un corpo straniero in questo reagente potrebbe indurre in errore lo sperimentatore. Per noi tali procedimenti non hanno importanza: il metodo che abbiamo descritto basta per preparare potassa bastantemente pura, anche per gli usi più frequenti di laboratorio.

drici, i quali alla loro parte superiore si aprono in un semicanale più grande, con cui essi tutti comunicano: dal combaciamento delle due metà i semicanali scavati sulle due superficie compongono altrettanti canali interi cilindrici, ed i due semicanali superiori formano una specie di doccia od imboccatura comune conformata a guisa di imbuto; per servirsi di questo strumento se ne accozzano insieme le due metà, si premono l'una contro l'altra col mezzo della vite z, poscia, collocato verticalmente lo strumento, si versa in esso la potassa fusa che vi si lascia raffreddare e solidificarsi, il che non richiede lungo tempo. Si apre lo strumento e se ne estraggono facilmente i cilindretti di potassa che si serbano all'uso entro recipienti chiusi.

§. 391. La potassa preparata nel modo anzi descritto è il monoidrato d'ossido di potassio la cui formola è KO,HO. L'acqua che è combinata colla potassa non se ne discaccia per virtù del calore; se si eleva la temperatura oltre il colore rosso, la potassa ancora combinata coll'acqua si volatilizza e spande fumi bianchi, i quali molestano grandemente gli occhi e le vie respiratorie. Nella preparazione della potassa è d'uopo adunque por mente a che la temperatura a cui essa si sottopone non sia di troppo elevata, ma sia solo quale si richiede per discacciare tutta l'acqua eccedente quel tanto che deve rimanere in combinazione coll'ossido di potassio.

Abbiam detto precedentemente che la potassa caustica monoidratata contiene 16,04 $^0/_0$ d'acqua. In commercio si trova potassa caustica, la quale ne contiene in maggior quantità, e talvolta fino a 30 $^0/_0$. Sarà facile il riconoscere la presenza dell'acqua eccedente, prendendo un peso determinato di potassa, e scaldandola in una cassola d'argento pesata e tenendola in fusione a calore rosso bruno per qualche tempo. Ripesando la cassola colla potassa residua si avrà una differenza, la quale indicherà il peso dell'acqua discacciata. In quest'operazione sarà pur necessario evitare la perdita di una parte della potassa, la quale si evaporerebbe se troppo forte fosse la temperatura.

§. 392. — La potassa monoidratata è solida alla temperatura ordinaria, si liquefa a calore rosso; a più elevata temperatura si volatilizza. Essa è bianca se pura; talvolta è leggermente colorata in bigio da materia organica o da ossidi metallici, ha frattura confusamente cristallina. Lasciata all'aria assorbe l'umido atmosferico, si rende untuosa alla superficie, poi si liquefa compiutamente prendendo

una consistenza oleosa. In pari tempo essa assorbe l'acido carbonico dell'aria, per modo che convertesi interamente in carbonato. Il liquefarsi spontaneo della potassa monoidratata indica che essa ha ancora grande affinità per l'acqua. Essa infatti bagnata con poco di questo liquido si scalda fortemente e sibila come un ferro rovente per repentino bollire dell'acqua che la tocca. Se il liquido così ottenuto si pone in vaso chiuso ed a se stesso si abbandona, vi si formano cristalli di un nuovo idrato d'ossido di potassio, la cui composizione in 100 è rappresentata da

Potassa	51,16
Acqua	48,84
	100,00

e la cui formola è per conseguenza $KO,5HO$, che è il massimo grado di idratazione della potassa. Questo idrato sottoposto all'azione del calore perde 4 equiv. d'acqua, e si converte in monoidrato.

La potassa ha un sapore caustico pungente, che quando essa è in soluzione concentrata, diventa inapprezzabile, perciocchè in tal caso essa produce sulla lingua una sensazione di cociore dolorosissimo. Se il contatto della potassa colla lingua si continua anche per poco, ne va corrosa ed ulcerata la tenue epidermide da cui quest'organo è coperto: in egual modo, tutto che più lentamente, opera la potassa sulla pelle che ricuopre esternamente il corpo umano. Gli operai che maneggiano soluzioni di potassa caustica, anche allungata, non vanno esenti da ulcerazioni alle mani, specialmente in quei punti dove l'epidermide è più sottile, come ad esempio alla radice delle unghie. Tali ulcerazioni, le quali sono dolorosissime, possono, se trascurate, aver tristi conseguenze.

La chirurgia si è impadronita di questo fatto, e lo volse a strumento di sanazione. Colla potassa caustica si praticano ulcere artificiali in luoghi opportuni, le quali, chiamando gli umori alla parte ulcerata, alleviano bene spesso, o sanano interamente, profonde infermità dei visceri più nobili e più necessarii alla vita. Per ciò si applica sul punto della cute indicato dall'arte un pezzetto di potassa caustica (potassa alla calce) di dimensioni proporzionate all'ampiezza ed alla profondità dell'ulcera che si vuole produrre, e vi si mantiene a permanenza con una fasciatura finchè l'effetto siasi ottenuto. I tessuti viventi stati tra-

vagliati dalla potassa si mostrano (tolta la fasciatura) ridotti a poltiglia. Essi ben presto cadono e si separano dai circostanti tessuti ancor sani, ed in loro vece rimane un incavo che tiensi aperto e suppurante con mezzi opportuni per quel tempo che l'arte suggerisce.

All'azione della potassa sui tessuti viventi è analoga quella che dalla medesima si esercita sulle sostanze animali prive di vita. I peli, le unghie, la seta, la lana, le membrane, le pelli lasciate in macerazione in una soluzione di potassa caustica vi si spappolano, ed in parte vi si disciolgono. Più prontamente si conseguisce l'effetto quando si favorisca la reazione col mezzo del calore.

Si faccia bollire soluzione di potassa con un pezzo di stoffa di seta o di lana; dopo breve tempo si vedrà la stoffa dileguarsi nel liquido. La potassa tiene allora in soluzione un prodotto dell'alterazione a cui soggiacque la seta o la lana, prodotto che fa verso di essa le veci di un acido, e che non se ne separa che quando alla soluzione si aggiunga tanto d'un altro acido che basti per saturarla interamente. La potassa per l'incontro quando non sia in soluzione concentratissima non esercita azione sensibile sulla fibra legnosa, sul cotone, sul lino, sulla fibra della canapa, ecc. Queste sostanze resistono alla sua influenza distruggitrice, e conservano il loro aspetto, ed in parte almeno la loro coesione. Da questo fatto risulta un procedimento facile ad eseguirsi per riconoscere se un tessuto che dicesi di sola lana o di pura seta, contenga cotone o fibra di canapa o lino. Per ciò si fa una soluzione di potassa caustica nell' acqua, vi si aggiunge un piccolo scampolo della stoffa in questione, e si porta il liquido alla bollizione, mantenendovelo per qualche tempo. Se la stoffa è tutta di lana o seta, essa si dileguerà per intero nel liquido; se essa per l'incontro contiene cotone od altra simile sostanza, i fili di questa resisteranno all' azione del reagente, e si osserveranno nuotanti nel liquido, e sarà facile il separarli col mezzo della filtrazione, lavarli, seccarli e riconoscerne la natura con altre operazioni; si potrà operando su di una quantità di stoffa pesata accuratamente e pesando la fibra legnosa così da essa ricavata, determinare la relativa proporzione di questa alla seta od alla lana della stoffa esaminata.

Questo saggio che non esige gran tempo non è neppure di difficile esecuzione.

L'azione della potassa caustica sulle materie animali, sulla lana e sulla seta della quale abbiamo finora parlato, ci spiega come i tessuti

di lana e seta non si possono impunemente lavare col bucato. Le buone massaie sanno che a mondare dall'untume le stoffe di lana o seta è mestieri ricorrere al sapone, al fiele di bue od altra simile sostanza non caustica, e che una calzetta di lana, inavvertentemente collocata nel tino in cui si fa il bucato per le biancherie di cotone o di filo, se ne estrae raggrinzata e sfibrata in modo che la più leggera trazione la lacera. Abbiamo già a suo tempo (§. 141) parlato dell'uso che si può fare dell'ammoniaca per mondare dall'untume le stoffe di lana e di seta, ed abbiam pure parlato in altra occasione (§. 207) dell'acido solforoso come di un mezzo d'imbiancamento tanto per la seta quanto per la lana. Dell'azione della potassa e degli alcali in generale sulle materie animali e vegetali diremo più diffusamente nella parte di questo Manuale che riguarda le materie organiche.

§. **393.** Tuttochè il potassio goda di grandissima affinità per l'ossigeno, tuttavia alcuni corpi sono capaci di decomporre la potassa isolandone il metallo. A calore rosso il ferro, lo zinco reagendo con la potassa si convertono in ossido, e ne sprigionano il potassio. Il carbonio opera nella stessa guisa convertendosi in ossido di carbonio

L'affinità dell'ossigeno pel potassio può pure essere vinta dal cloro. A calore rosso la potassa sottoposta ad una corrente di gas cloro, perde tutto il suo ossigeno e si cangia interamente in cloruro.

Reagendo per via secca col solfo, col fosforo, la potassa soffre una mutazione chimica in cui si svela da una parte l'affinità del potassio per questi due metalloidi, dall'altra la forte basicità della potassa.

Infatti quando si fanno fondere insieme potassa caustica e solfo si ottiene un miscuglio in cui si trovano solfuro di potassio e solfato di potassa. Una parte della potassa perde il suo ossigeno e mutata in potassio si unisce col solfo: l'ossigeno che abbandona il potassio si combina con una conveniente proporzione di solfo e lo converte in acido solforico che si combina colla potassa, generando solfato di potassa.

Reazioni analoghe per via umida si ottengono facendo reagire col solfo, col cloro, col bromo, ecc. soluzioni più o meno concentrate di potassa: sempre si ottiene riduzione di una parte del potassio e sua conversione in solfuro, o cloruro, o bromuro ecc., ed insieme acidaficazione (diversa secondo i casi) del solfo, del cloro, del bromo, ecc. e combinazione dell'acido generatosi con una parte della potassa non decomposta. Su queste reazioni si fondano alcune operazioni industriali delle quali si dirà a suo tempo.

Già abbiamo detto altra volta essere la potassa un corpo sommamente basico. Esso infatti si combina con somma vivacità di azione coi corpi acidi, sieno questi energici o deboli, e la sua combinazione con essi è accompagnata per lo più da elevazione notevole di temperatura. Un pezzo di potassa caustica bagnato con acido solforico concentrato si converte issofatto in solfato di potassa; il calore che si sviluppa in questa combinazione può essere tale da portare allo stato di vapore una parte dell'acido solforico, e rendere la massa della potassa rossa di fuoco.

La basicità della potassa si mostra nei composti salini che essa forma combinandosi cogli acidi; i sali contenenti 1 equiv. di potassa, ed 1 equiv. d'acido sono generalmente neutri, a meno che si tratti di sali il cui acido sia debole, nel qual caso la reazione loro è alcalina.

In virtù ancora della sua forte basicità, la potassa decompone pressochè tutti i sali che si formano dagli altri ossidi, isolandone la base ed impadronendosi dell'acido. Così se si aggiunge soluzione di potassa ad una soluzione di solfato di protossido di ferro, di biossido di rame, di protossido di manganese, ecc. si ottiene solfato di potassa ed immediatamente un precipitato, di protossido di ferro, di biossido di rame, di protossido di manganese ecc. Se ad una soluzione di un sale ammoniacale alquanto concentrata si aggiunge potassa caustica, immediatamente si ha sprigionamento d'ammoniaca e formazione di un sale di potassa.

Tra gli ossidi metallici alcuni sono precipitati dalla potassa, e rimangono immutati in presenza di un'eccedenza di precipitante, tali sono, per cagion d'esempio, gli ossidi di rame, di ferro, di manganese ecc. Altri invece isolati per mezzo della potassa si ridisciolgono se si impieghi una quantità di reagente maggiore di quella che è necessaria per la precipitazione: così fanno l'allumina, l'ossido di zinco, il protossido di piombo. La ragione di questo fatto che par singolare, sta nell'indole degli ossidi sopraccennati, i quali mentre cogli acidi fanno le parti di basi assai energiche, colle basi più potenti si comportano come acidi. L'allumina infatti, l'ossido di zinco, il litargirio si combinano di leggeri colla potassa e formano alluminati, zincati, piombati di potassa.

Il maggior numero dei sali di potassa si ottengono facilmente per diretta unione delle soluzioni dell'acido e della base. Alcuni acidi insolubili si combinano facilmente colla potassa per via secca. La po-

tassa fusa aggredisce fortemente l'acido silicico, l'acido stannico, ecc. onde nascono silicati, stannati ecc. Dei sali di potassa i più sono solubili, pochi sono insolubili o dotati di debole solubilità: tali sono il perclorato di potassa, il bitartrato di potassa, il solfato doppio di allumina e potassa, il fluoruro di silicio e potassio, ed il cloruro doppio di platino e di potassio.

La potassa corrode facilmente il vetro, la porcellana ed ogni altra maniera di strumenti di terre cotte, verniciate o no che esse sieno. La preparazione pertanto della potassa esige che per essa si impieghino esclusivamente vasi metallici. Tra questi ancora devono proscriversi i vasi di platino, perciocchè la potassa intacca questo metallo e lo guasta.

L'azione che esercita la potassa sul vetro, sul cristallo, sulla porcellana e simili è dipendente dalla sua potente basicità, per la quale essa tende a combinarsi coll'acido silicico. La quale tendenza si spiega principalmente sotto l'influenza del calore, quando in vasi di vetro o porcellana si scalda soluzione di potassa, o si fonde potassa monoidratata. Alla temperatura ordinaria più lenta è la sua azione corrodente sulle materie suddette, ma bastantemente manifesta, purchè lungo sia il contatto. Le fiale di cristallo o di vetro nelle quali si conserva soluzione di potassa caustica perdono la loro trasparenza e si fanno aspre in tutta la loro interna superficie: la potassa che in esse dimorò trovasi contenere una più o meno grande proporzione di silice in combinazione. La corrosione del vetro e la formazione di silicato di potassa si mostra specialmente nei fiaschi a turacciolo smerigliato: la potassa da cui rimangono bagnate le superficie di contatto tra il collo ed il turacciolo, convertendosi in silicato, vi forma un cemento tenacissimo che si indurisce, ed è d'ostacolo a che il turacciolo si possa togliere senza rompere il collo. Ad evitare questo inconveniente giova, dopo aver introdotta la soluzione di potassa nel fiasco, asciugare accuratamente l'interna superficie del collo, e quindi ungerla con alquanto sevo: così tra il turacciolo ed il collo che lo investe rimane uno strato sottile di materia grassa che osta all'adesione. Quando si voglia estrarre alquanta soluzione dal fiasco, fa d'uopo servirsi o d'un sifone o d'una pipetta con cui si aspira il liquido, e che poi si estrae piena di questo in modo che non cada gocciola di esso a bagnare l'interna superficie del collo del fiasco.

Il conservare la soluzione di potassa in vasi chiusi per modo che

non assorba acido carbonico, non è cosa che sempre riesca facile, quando si lavorano grandi quantità di potassa caustica. Se la chiusura è imperfetta essa assorbe acido carbonico, e riesce inetta agli usi pei quali si esige una compiuta causticità. Ella è cosa tuttavia facile il ricondurre la soluzione alterata dall'acido carbonico alla primitiva sua natura aggiungendovi alquanto latte di calce e con esso agitandola. La calce ne toglie l'acido carbonico; il carbonato di calce e l'eccesso di calce caustica si separano, lasciando il liquido in riposo, e decantando la parte di questo che è perfettamente limpida.

Quando si scalda potassa caustica in mescolanza con uno qualunque degli ossidi di manganese ed in contatto dell'aria, si presenta il fatto dell'assorbimento d'ossigeno che si opera dall'ossido, il quale qualunque sia il suo grado d'ossigenazione, si converte in acido manganico (MnO^3), che si combina colla potassa, e forma manganato di potassa, che resiste all'azione del calore senza decomporsi, e che si svela alla colorazione in verde smeraldo della materia fusa e della soluzione che si ottiene trattando questa con acqua. Lo stesso fatto si presenta quando agli ossidi di manganese si sostituisce l'ossido di cromo, il quale si muta in acido cromico assorbendo ossigeno dall'aria e formando cromato di potassa.

Due osservazioni tornano qui in acconcio. 1° Questi fatti di acidificazione sono una conseguenza della energica basicità della potassa, la cui presenza determina la formazione di un acido con cui essa si combini per saturare in certo modo le sue tendenze combinative: il che è in armonia colla legge generale che nelle reazioni chimiche la formazione degli acidi è favorita dalle basi potenti, come la presenza degli acidi favorisce la formazione delle basi. 2° La presenza della potassa, e la sua affinità per gli acidi manganico e cromico, conferiscono agli ossidi di questi metalli la facoltà che essi non avrebbero altrimenti di assorbire ossigeno dall'aria ed acidificarsi, ed impartiscono stabilità agli acidi manganico e cromico, i quali isolati non resisterebbero a temperatura anche poco elevata, e fornirebbero ossigeno passando a grado inferiore di ossidazione. Ritorneremo su questi fatti discorrendo dei sopra menzionati metalli.

Abbiamo più sopra accennato alla ridissoluzione dell'ossido di zinco in un eccesso di potassa caustica che si impieghi a precipitarlo, ed abbiamo spiegato questo fatto considerando l'ossido di zinco quale un acido capace di combinarsi colla potassa. Con questo fatto questo

altro si collega naturalmente di cui ci giova far cenno. Si faccia un miscuglio di soluzione concentrata di potassa e zinco in minuta granaglia, e si scaldi in un matracciuolo a cui sia unito un tubo abduttore atto a raccogliere i gas sull'acqua o sul mercurio: si otterrà abbondante gas idrogeno, ed una corrispondente proporzione di zinco si ossiderà e si combinerà colla potassa. Abbiamo qui un metallo facilmente ossidabile, il cui ossido può far le parti di un acido; la potassa determina ancora come nei casi precedentemente esposti una ossidazione la quale qui non si fa più a spese dell'ossigeno atmosferico, sibbene per mezzo di quello che può fornir l'acqua, la quale si decompône, somministrando idrogeno libero.

La potassa adunque determina lo zinco a decomporre l'acqua ed ossidarsi, come fanno gli acidi; e quella e questi si combinano con l'ossido prodotto, il quale colla potassa fa le parti d'acido, cogli acidi fa le parti d'una base assai energica.

Assai diversamente si comporta la potassa col ferro. Una lastra pulita di questo metallo, immersa nell'acqua ben presto si irrugginisce; ma se all'acqua si aggiunge anche solo 1|500 del suo peso di potassa caustica, il ferro in essa immerso va affatto immune da ogni benchè minima traccia di ossidazione. In egual modo se si spalma un pezzo di ferro pulito con una soluzione anche debole di potassa lo si rende, per dir così, incapace di ossidarsi, tuttochè rimanga in contatto dell'aria. Questa proprietà della potassa torna utile allorquando pezzi lavorati di ferro, avvivati con acido solforico o cloridrico, voglionsi conservare per qualche tempo esenti da ossidazione per sottoporli più tardi ad altre operazioni, quale è, per esempio, la stagnatura, la quale non riuscirebbe che imperfetta quando il ferro presentasse una benchè leggerissima traccia di ossidazione. La ragione di questo fatto sta nell'essere la potassa dotata di nessuna affinità per gli ossidi di ferro.

La potassa, come le altre basi alcaline, opera in modo speciale sulle materie grasse, e la sua azione sovr'esse è ancora una conseguenza della sua basicità. Una soluzione di potassa caustica aggiunta ad un olio grasso, vi si mesce prontamente, e lo converte in una specie di emulsione, da cui torna impossibile separar l'olio per mezzo meccanico qualunque: se poi si scalda il miscuglio, l'azione della potassa si rende più pronta e più compiuta, ed i due liquidi si uniscono in guisa da formare una materia omogenea trasparente solubile nell'acqua che prende il

nome di sapone di potassa. Diremo a suo tempo dei procedimenti di saponificazione. Per ora ci basti il dire che la materia grassa nel suo stato naturale è neutra, e che dopo la sua combinazione colla potassa essa trovasi convertita in una sostanza acida, che è di natura diversa, secondo la diversa qualità della materia grassa saponificata. Questo modo di operare sugli olii e sulle sostanze grasse in generale, spiega l'efficacia della potassa nel detergere le biancherie nell'operazione del bucato, efficacia assai maggiore di quella del carbonato di potassa, che si contiene nelle ceneri di legno, le quali generalmente si adoperano a tal uopo.

Quando vogliasi pertanto rendere più efficace il ranno, gioverà mescere alle ceneri di legno una quantità di calce viva proporzionata approssimativamente alla quantità di carbonato di potassa che esse contengono. In generale si può stabilire che le ceneri non rappresentano che da 10 a 20 per cento del loro peso di carbonato di potassa; onde basterà a cento di ceneri aggiungere da 10 a 20 parti di calce viva, e lisciviare il miscuglio per avere un ranno dotato della maggior possibile efficacia (1).

(1) Nell'imbiancare le tele, come nel fare il bucato si adoperano presso di noi, per così dire, esclusivamente le ceneri di legno. L'aggiungere calce alla cenere si considera come procedimento rovinoso per le biancherie, e si proscrive generalmente. Il guasto delle tele è dovuto alla troppa forza del ranno, il quale trovasi contenere non già carbonato di potassa, ma potassa caustica. È osservazione volgare che la cenere lungo tempo conservata in luogo umido perde della sua efficacia e fornisce un ranno debole, e che per l'incontro le ceneri recenti sono quelle che fanno miglior lavoro. È pure un fatto volgare, che le ceneri indebolite per lunga conservazione si ravvivano cuocendole in un fornello, cioè sottoponendole ad elevata temperatura. A renderci ragione di questi fatti giova osservare che le ceneri di recente calcinate contengono insieme col carbonato di potassa una più o meno grande proporzione di calce, la quale è allo stato di causticità, perciocchè il carbonato di calce si decompone a quella temperatura a cui si incinera il legno. Quel poco di calce viva rende caustica una corrispondente proporzione di carbonato di potassa, ed accresce vigore al liscivio. Nelle ceneri conservate in luogo umido, si deve rinvenire la calce convertita in carbonato; il loro liscivio non contiene che carbonato di potassa. Ad esse si ridona la forza voluta colla calcinazione che riduce a calce viva il carbonato di calce. L'addizione della calce alle ceneri colle quali si fa il bucato, ha per conseguenza la decomposizione compiuta del carbonato di potassa: perciò non v'ha dubbio che una quantità determinata di ceneri, la quale fornisce da per sè un ranno innocuo alla biancheria, diventi perniciosa quando le si mescoli calce; ma si conchiuse male proscrivendo la calce: meglio era consigliare si diminuisse la proporzione della cenere; così con minor dose di questa si sarebbe ottenuto eguale effetto, con minor dispendio, e senza tema di guasti nella biancheria.

§. 394. — L'equivalente della potassa è espressa dal numero 589, il quale indica quanto di potassa caustica supposta anidra è necessario impiegare per saturare interamente 500 d'acido solforico anidro, 675 d'acido nitrico, ecc., e formar un sale compiutamente neutro.

§. 395. — Nella pratica industriale egli torna bene spesso necessario il riconoscere la quantità di potassa caustica che si contiene in una soluzione di questa sostanza. La chimica analitica fornisce mezzi sicuri e precisi coi quali questo problema si può risolvere con esattezza di risultamenti quasi matematica. Ma il procedere per le vie dell'analisi non è cosa che riesca comoda al manifattore, essendochè quell'esattezza di indicazioni che il chimico si propone di conseguire nelle scientifiche ricerche non gli è assolutamente necessaria per gli usi tecnici, ed i procedimenti che ad essa conducono, richieggono molte minute avvertenze, e l'uso di strumenti delicati e sensibili, che raramente si rinvengono in un'officina, e per soprappiù esigono che loro si consacri un tempo assai lungo, il che riesce sempre grave a chi lavora nell'industria. Per buona ventura non mancano al fabbricante metodi pronti per giungere all'intento, la cui esecuzione è facile e rapida, e dai quali si traggono tali indicazioni che nell'industria sono più che bastevoli. Tali sono l'esplorazione colla carta reagente tinta colla curcuma; la ricerca della densità della soluzione di potassa e del suo punto di bollizione, e finalmente i procedimenti di alcalimetria, fondati sopra il poter saturante della potassa.

§. 396. **Esplorazione colla carta reagente.** — Abbiamo già detto che la potassa è dotata di forte reazione alcalina, e colora in rosso-bruno la tintura di curcuma. Questa colorazione facilmente si mostra, sia instillando soluzione di potassa caustica entro acqua colorata in giallo da alquanta tintura di curcuma, sia immergendo entro la soluzione alcalina una listerella di carta, preparata immergendola entro la tintura suddetta e quindi asciugandola, siccome abbiam detto altra volta.

Operando colla carta colorata sopra diverse soluzioni di potassa di grado diverso di concentrazione, egli è facile il riconoscere che l'arrossamento riesce più pronto e più intenso nelle soluzioni ricche di potassa, più lento e meno manifesto nelle soluzioni più deboli. Che se le soluzioni che contemporaneamente si esplorano hanno la medesima ricchezza, la colorazione della carta tinta di curcuma si osserva prodursi per esse con egual prontezza, e procedere di pari passo quanto

all'intensità. A riconoscere pertanto se due soluzioni di potassa sieno d'eguale o di diversa concentrazione si potrà procedere in questa guisa. Si prenderanno due misure eguali delle due soluzioni, si introdurranno in due bicchierini simili tra di loro, quindi si immergeranno nei due liquidi due listerelle di carta tinta colla curcuma, osservando che l'immersione si faccia esattamente contemporanea, quindi si osserverà attentamente la maniera colla quale la colorazione procede in ambedue (1). Quella soluzione si giudicherà più concentrata che più sollecitamente produrrà la colorazione, e le darà maggiore intensità.

Giova avvertire che quando le soluzioni fossero ambedue molto concentrate, tuttochè di forza diversa, la colorazione per esse prodotta riuscirebbe talmente pronta che nessuna differenza vi si potrebbe discernere neanche da un operatore esercitatissimo.

Ad evitare cotesto inconveniente, gioverà che, presi i due volumi delle due soluzioni da esplorarsi, loro si aggiungano eguali volumi d'acqua pura; con che la loro efficacia anderà scemando, non togliendosi tuttavia la diversità dell'azione loro, la quale, anzi riuscirà in tal guisa apprezzabile, ed entro certi limiti, tanto più, quanto maggiore sarà la loro diluzione.

Questo modo di esplorare le soluzioni di potassa può convertirsi in una determinazione quantitativa di questa base, perciocchè quando si conosca il titolo, ossia la ricchezza d'una delle soluzioni, si potrà stabilire con certezza che egual ricchezza compete a quella soluzione che si comporta com'essa colla carta di curcuma. Inoltre si abbia una soluzione di ricchezza conosciuta, ed un'altra che di essa sia più concentrata, si potrà quest'ultima portare ad esser pari alla prima convenientemente affievolendone l'azione, aggiungendovi successivamente 1, 2, 3, 4, 5, ecc. volumi d'acqua pari al suo, esplorandola ad ogni addizione comparativamente alla prima, ed arrestandosi nel diluirla, quando le colorazioni generate dalle due soluzioni sieno le medesime. Se per cagion d'esempio si abbia una soluzione, la quale

(1) Si comprende facilmente che per l'esecuzione di questo saggio è necessario che le due listerelle di carta sieno egualmente ricche di materia colorante. Perciò è d'uopo tagliarle da un foglio preparato colla curcuma, che sia regolarmente imbevuto di materia colorante, che sia di spessezza uniforme, e tagliarle dal medesimo lato del foglio e l'una rasente l'altra.

contenga 1 0[0 di potassa caustica, ed un'altra a cui si debba aggiungere un volume eguale al suo d'acqua distillata, perchè la sua azione si riduca ad essere pari a quella della precedente, sarà da conchiudersi che essa contiene 2 0[0 di potassa; se 2 volumi d'acqua fossero necessarii ad ottenere parità d'azione, se ne conchiuderà che essa contiene 3 0[0 di potassa. Da quanto abbiam detto si scorge che questo modo di esplorazione è fondato sovra i medesimi principii sui quali poggia la determinazione del cloro, di cui abbiamo altra volta tenuto discorso §. 266, ciuè sulle differenze di colorazione che si producono sovra carte reagenti preparate per guisa che la loro sensibilità sia identica, e sull'apprezzamento scrupoloso di tali differenze. Niun dubbio che tra le mani di persona esercitata, questo saggio non possa riuscire a grandissima esattezza di risultamenti, e che le indicazioni meno precise che taluno meno perito otterrebbe, potrebbero tuttavia essere bastanti nel maggior numero dei casi.

§. 390. **Esplorazione della densità, e del punto di bollizione.** — Le soluzioni di potassa sono più dense che l'acqua pura, e la loro densità cresce a misura che maggiore si fa la loro ricchezza in potassa. Alcuni chimici distinti cercarono sperimentalmente la relazione tra la concentrazione delle soluzioni suddette e la loro densità, e consegnarono i loro risultamenti in tavole che noi crediamo opportuno di addurre, perchè i fabbricanti possano consultarle all'uopo.

TAVOLA *delle densità delle soluzioni di potassa caustica e della quantità di potassa caustica anidra che esse contengono — Secondo* RICHTER.

Densità	Potassa in 100	Densità	Potassa in 100	Densità	Potassa in 100
1,58	53,06	1,38	34,74	1,18	19,34
1,56	51,58	1,36	33,46	1,16	17,40
1,54	50,09	1,34	32,14	1,14	15,38
1,52	48,46	1,32	30,74	1,12	13,30
1,50	46,45	1,30	29,34	1,10	11,28
1,48	44,40	1,28	27,86	1,08	9,20
1,46	42,31	1,26	26,34	1,06	7,02
1,44	40,17	1,24	24,77	1,04	4,77
1,42	37,97	1,22	23,14	1,02	2,44
1,40	35,99	1,20	21,25	1,00	0,00

TAVOLA *delle densità delle soluzioni di potassa caustica, e delle quantità di potassa caustica anidra che esse contengono, la loro temperatura essenda di* +15° *— Secondo* TÜNNERMANN.

Densità	Potassa in 100	Densità	Potassa in 100	Densità	Potassa in 100
1,3300	28,290	1,1979	18,671	1,0819	8,487
1,3131	27,158	1,1839	17,540	1,0703	7,355
1,2966	26,027	1,1702	16,408	1,0589	6,224
1,2805	24,895	1,1568	15,277	1,0478	5,002
1,2648	23,764	1,1437	14,145	1,0369	3,961
1,2493	22,632	1,1308	13,013	1,0260	2,829
1,2342	21,500	1,1182	11,882	1,0153	1,697
1,2268	20,935	1,1059	10,750	1,0050	0,566
1,2122	19,803	1,0938	9,619		

A giudicare della maggiore o minore concentrazione delle soluzioni di potassa caustica, giova altresì ricorrere al criterio del punto loro di bollizione, essendo questo tanto più elevato, quanto più esse sono concentrate. Dobbiamo ai lavori di Dalton la seguente tavola, in cui stanno di fronte le diverse densità delle soluzioni di potassa caustica, le loro ricchezze in potassa supposta anidra, ed i loro punti di bollizione.

Densità	Potassa in 100	Punto di bollizione
1,47	39,6	129,5°
1,44	36,8	123,9
1,42	34,4	118,3
1,39	32,4	115,5
1,36	29,4	112,2
1,33	26,3	109,4
1,28	23,4	106,6
1,23	19,5	104,4
1,19	16,2	103,3
1,15	13,0	101,7
1,11	9,5	101,1
1,06	4,7	100,5

Quanto alle densità delle soluzioni di potassa, abbiamo già detto altra volta come queste si possono determinare: ordinariamente si adopera a tal uopo l'areometro di Baumé pei liquidi più pesanti che l'acqua. Come poi dai gradi segnati da questo strumento si faccia passaggio alla conoscenza della densità del liquido esplorato, fu già per noi detto §. 119; a tal uopo basterà consultare la tavola che trovasi a pag. 190 (1).

§. **391 Alcalimetria.** — Il procedimento di alcalimetria che si segue per determinare la quantità di potassa contenuta in una soluzione, è fondato sovra il principio che già altra volta abbiamo svolto, (§. 369), che cioè una quantità determinata di una base, satura, nei sali neutri, una quantità invariabile di un acido, la quale ha con essa la relazione necessaria degli equivalenti.

(1) Le tre tavole che abbiamo riferite non sono in tutto affatto concordanti: il che probabilmente dipende dal modo di procedere seguito dagli autori che le composero.

Prendasi un peso, qualunque si voglia, di potassa caustica, e scioltala nell'acqua si cerchi di saturarla coll'addizione di un acido solubile, e sia questo l'acido solforico. Perciò si aggiunga alla soluzione alcalina alquanta tintura di tornasole, sicchè essa riesca sensibilmente colorata in azzurro, poi si versi a poco a poco l'acido entro la soluzione: si osserverà che la colorazione azzurra persisterà fino ad un punto, in cui una gocciola dell'acido, tuttochè allungato con molt'acqua, basterà per dare alla soluzione un vivace colore rosso, quale è quello che gli acidi cagionano nella tintura di tornasole. La mutazione di colore indica che tutta la potassa venne saturata dall'acido.

Ora supponiamo che di potassa caustica supposta priva d'acqua, si siano presi 589 gr., si potrà dire con certezza che la quantità d'acido solforico impiegata a saturarla, rappresenta 500 gr. d'acido solforico anidro. Egli è chiaro che se diversa fosse la quantità di potassa, diversa pure dovrebbe essere la proporzione dell'acido solforico; ma sempre tra la potassa e l'acido si troverà la stessa ragione che è tra il peso 589 di potassa ed il peso 500 d'acido solforico.

A chi riflette per poco a questa necessità di relazione tra l'acido saturante e la base saturata, apparirà chiaro che la quantità d'acido solforico impiegato a fare scomparire la reazione alcalina d'una soluzione di potassa caustica, sarà la misura della quantità reale di potassa che questa contiene. Così se ad ottenere la saturazione compiuta si sarà versata nella soluzione alcalina una quantità d'acido che corrisponda a 250 d'acido solforico anidro, si dovrà conchiudere che la quantità di potassa era $\frac{589}{2} = 294{,}5$, che se la quantità d'acido rappresenta 5,00 d'acido, la quantità di potassa era 5,89, ecc.

Conosciuta essendo la quantità d'acido solforico anidro che è capace di saturare un peso di potassa, sarà facile il dedurne quanto si dovrà adoperare allo stesso fine d'acido solforico monoidrato (SO^3,HO) per conseguire l'effetto medesimo: infatti 500 d'acido anidro (SO^3) sono rappresentati da 612,5 d'acido monoidrotato. Possiamo adunque stabilire per base che con un peso 612,5 d'acido solforico monoidratato, si dovrà saturare esattamente una quantità di potassa supposta anidra che pesi 589.

Si supponga ora che si pesino esattamente 612,5 parti d'acido solforico monoidratato, e si sciolgano in 100 parti d'acqua, e d'altra parte

si pesino 589 parti di potassa pura anidra e questa si sciolga in un volume qualunque d'acqua, si avrà nelle 100 parti del liquido acido di che saturare tutta la potassa. Che se a vece di 589 parti di questa se ne prendano solo 294,5 a saturarla sarà mestieri impiegare soltanto 50 parti del liquido acido, ecc.

Da questi dati riesce facile il comprendere come si proceda nei saggi alcalimetrici. Per questi è necessario il preparare una soluzione acida di ricchezza, o come dicesi di *titolo* conosciuto. L'acido che si sceglie è l'acido solforico monoidratato, perchè più facile ad aversi. Abbiamo già detto altra volta come si prepari quest'acido in grande: egli è tuttavia da dirsi che in commercio non trovasi che raramente un acido il quale sia esattamente a tal grado di concentrazione: egli è adunque necessario il prepararlo a disegno, prendendo acido del commercio e distillandolo. Disposto l'apparecchio, siccome già fu detto (§. 227) si procede alla distillazione; si raccoglie separatamente il primo quarto del liquido che contiene l'acqua eccedente; poi si raccolgono i due quarti successivi, arrestando l'operazione quando la storta non contiene più che un quarto del volume primitivo del liquido. L'acido raccolto si introduce in bottiglie che si possano chiudere esattamente. Di quest'acido si pesano esattamente 100 grammi, poscia si diluiscono in tant'acqua che basti perchè ne risulti 1 litro di liquido, ossia 1000 centimetri cubici. L'operazione non presenta difficoltà. L'acido pesato si versa entro un pallone di vetro A (fig. 250) sul cui collo una linea circolare segnata sul vetro col diamante limiti l'esatta capacità d'un litro. Il pallone deve contenere la metà della sua capacità d'acqua distillata: collocato il pallone su d'un sostegno, vi si verserà a poco a poco l'acido solforico, agitando l'acqua di quando in quando perchè la miscela si faccia compiuta: versato l'acido si lava il recipiente che avea servito a pesarlo, e l'acqua di lavatura si aggiunge al liquido già preparato; poi finalmente si compie il volume di un litro, versando nel pallone tant'acqua che basti. È necessario avvertire che nel mescere l'acido all'acqua, questa si riscalda, e perciò cresce di volume: ond'è che il liquido preparato vuol essere abbandonato a spontaneo raffreddamento, per quindi compierne la misura, fatta scarsa pel suo restringimento, coll'aggiunta di quel tanto d'acqua che è necessario.

fig. 250

Dal modo col quale si preparò questo liquido, si argomenta facilmente quanto di potassa caustica anidra esso sarebbe capace di saturare, sia che se ne impieghi tutto il volume di un litro, sia che se ne impieghi soltanto una determinata frazione, quantunque piccola, purchè esattamente misurata. Infatti se 612,5 d'acido solforico monoidratato saturano 589 di potassa, il litro di liquido acido normale che contiene 100 gramme d'acido monoidratato dovrà essere, come è diffatto, capace di saturare grammi 96,163 di potassa; e poichè il litro si divide in 1000 centimetri cubici, ogni centimetro cubico di quel liquido, sarà capace di saturare grammi $\frac{96,163}{1000}$ di potassa ossia gr. 0,096 di questa base. Con tal liquido si può tosto procedere all'esplorazione del valore, ossia del titolo di una soluzione di potassa caustica. Si prende di questa un volume di 50 centimetri cubici ad esempio, e si introduce in un vaso di vetro E (*fig.* 251) di forma cilindrica, poi vi si aggiungono alcune gocce di tintura di tornasole, perchè essa venga sensibilmente colorata in azzurro. Il bicchiere si colloca sopra una tavola coperta d'un foglio di carta bianca; tal precauzione è necessaria perchè meglio si possa apprezzare il cangiamento di colore che l'acido vi produrrà.

fig. 251

A versar l'acido normale, ed operare la saturazione, serve uno strumento chiamato *Bomboletta* (dai francesi *Burette*) che è rappresentato dalla *fig.* 252. Essa è un tubo regolarmente cilindrico *a b*, del diametro interno di 12 a 14 millimetri, chiuso ad uno dei suoi estremi, in *b* da cui parte un tubetto *cd* ad esso unito per mezzo di una saldatura, ed il quale scorre lungo la sua parete, poi si piega a semicerchio, e si termina a guisa di becco con un orifizio regolarmente tagliato e leggermente ristretto. Il tubo *a b* è diviso in 100 parti di 1|2 centimetro cubico ciascuna. La divisione comincia dall'alto del tubo con un tratto segnato con uno zero, e si continua fino al fondo colla serie dei numeri naturali. Riempiuto questo strumento col liquido acido normale, torna cosa facilissima il versar questo a poco a poco, misurandone con esattezza il volume. Ordinariamente le dimensioni date al becco dello strumento, sono tali che ogni goccia di

fig. 252

liquido che ne esce rappresenta 1|10 di centimetro cubico. Perchè lo scolo del liquido riesca regolare, giova ungere con alquanto cevo gli orli dell'orifizio del tubetto *c d*.

Posto pertanto sulla tavola il vaso contenente la soluzione di potassa colorata in azzurro dalla tintura di tornasole, e riempiuto il vaso sovra descritto col liquido di prova fino al segno 0, si comincia la saturazione versando l'acido a poco a poco, ed agitando di quando in quando il liquido alcalino, imprimendogli un movimento rotatorio colla mano sinistra, mentre colla destra si continua l'addizione dell'acido. Ogni goccia di questo che cade nel liquido sottoposto, vi cagiona un istantaneo arrossamento, il quale tuttavia scompare coll'agitazione, semprechè rimanga ancora potassa da saturarsi. Ad un certo segno si osserva non più ripristinarsi il colore azzurro della soluzione alcalina, ma conservarsi la tinta rossa prodotta dall'acido. A tal punto si può asserire che tutta la potassa venne saturata. Si pone allora in posizione verticale la bomboletta che servì a versar l'acido e si legge sulle pareti graduate di essa il volume d'acido che venne impiegato.

Tuttochè il passaggio della tintura di tornasole dal colore azzuro al rosso sia facile a scorgersi, e quasi istantanea, raro è tuttavia che un primo saggio riesca preciso, e non si ecceda nella misura dell'acido. Perciò giova procedere ad una seconda prova, nella quale presa ancora la medesima misura di 50 centimetri cubici di soluzione di potassa, vi si versa tosto la misura dell'acido necessaria alla saturazione, meno alcuni centimetri cubici, i quali, ripristinato con l'agitazione il colore azzurro della tintura di tornasole, si versano colla necessaria lentezza, perchè si possa tener conto non solo del numero dei centimetri cubici di liquido versato, ma anche delle gocce, le quali rappresentano come dicemmo 1|10 di centimetro cubico. Fatta la saturazione, si ha nel volume dell'acido impiegato la misura della quantità reale di potassa contenuta nella soluzione. Si supponga per cagion d'esempio che a saturare i 50 c. c. di soluzione alcalina, sia stato mestieri impiegare 50 centimetri cubici di liquido acido: la quantità di potassa si dedurrà facilmente; e poichè 1000 centimetri cubici di liquido acido rappresentano gr. 96,163 di potassa, si farà la seguente proporzione

$$1000 : 96,163 :: 50 : x = \text{gr. } 4,808$$

Se a vece di 50 centimetri cubici si fosse impiegato un volume di 30 centimetri cubici soltanto, si argomenterebbe che nei 50 centimetri cubici di soluzione alcalina si contenevano solo gr. 2,885 di potassa.

Quando i 50 cent. cubici di soluzione di potassa non venissero interamente saturati dai 50 cent. cubici di liquido acido contenuti nella bomboletta, converrebbe, versata la prima dose d'acido, riempire nuovamente la bomboletta e continuare la saturazione, aggiungendo insieme i due volumi d'acido impiegati nelle due successive operazioni per dedurne il totale volume in cent. cubici e frazioni.

Ogni goccia in più, oltre un numero determinato di centimetri cubici d'acido impiegato, rappresenterà 1\|10 del peso di potassa gr. 0,096 corrispondente ad ogni centimetro cubico dell'acido stesso.

Alcune avvertenze si richiedono, perchè il saggio riesca preciso. 1° È necessario che la misura della soluzione di potassa si prenda con esattezza. A tale oggetto si adopera uno strumento che chiamasi *pipetta* od aspiratore: un tubo, cioè di vetro aperto ai suoi due estremi (*fig.* 153) e rigonfiato presso uno di questi in un ventre cilindrico B; un tratto orizzontale γ segnato alquanto sopra il detto rigonfiamento, limita una misura esatta di 50 centim. cubici, compresa tra questo segno e l'orifizio inferiore *a* dello strumento che è leggermente ristretto. Per misurare il volume preciso di 50 centimetri cubici, si introduce l'estremo inferiore *a* dello strumento entro la soluzione di potassa, poi si prende tra le labbra l'orifizio superiore del medesimo, ed aspirando per esso il liquido lo si fa ascendere fin oltre al segno γ; ciò fatto si toglie rapidamente dalla bocca lo strumento ed afferrandolo nella sua lunghezza col pollice e col medio della mano destra se ne chiude coll'indice della stessa mano l'orifizio superiore: si toglie allora lo strumento dal liquido in cui s'immergeva il suo orifizio inferiore, e poichè la soluzione di potassa vi si trova più alta del tratto γ, si rimuove leggermente l'indice che lo chiude, e tenendo verticalmente lo strumento sul vaso, se ne fa cadere a gocce a gocce il liquido contenuto, finchè il pelo di questo venga ad affiorare il segno suddetto γ. A tal punto si trasporta l'aspiratore chiuso coll' indice sul recipiente in cui si deve fare la saturazione, ed apertolo, si lascia cadere tutto il liquido che esso contiene: rimane sempre ade-

fig. 153

rente all'orifizio inferiore dell'aspiratore una gocciola, la quale si fa cadere soffiando entro lo strumento pel suo orifizio superiore.

2º È necessario puranche che si misuri con precisione l'acido di prova; a tal fine debbesi por mente alla curva che fa il pelo del liquido contenuto nella bamboletta, in cui esso liquido si misura: e se il tubo si riempì per modo che il segno 0 collimi colla parte inferiore della curva suddetta, dovrannosi leggere i gradi segnati nello strumento, riferendo l'indicazione al segno toccato dallo stesso punto della curva del liquido.

Non è a dirsi che quando si abbia il numero di gramme di potassa caustica contenuta in 50 cent. cub., riesce facile il dedurne quanto di questa base si contenga in 100 cent. cub. di esso; per ciò non si ha che a moltiplicare per due il risultamento ottenuto.

Questo modo di determinare il valore od il titolo di una soluzione di potassa è pregevolissimo tanto per la facilità con cui si eseguisce, quanto per la semplicità degli strumenti che per esso sono necessarii.

Da quanto abbiam detto finora, si comprende che questo modo di procedere è applicabile al caso soltanto in cui la soluzione di potassa caustica non contenga altra base solubile. Diremo a suo tempo come si possa procedere quando si presenti il caso di una soluzione alcalina che contenga contemporaneamente più basi, come ad esempio potassa e soda ad un tempo.

§. **392.** — A por termine a quanto riguarda la determinazione del titolo di una soluzione di potassa caustica, esporremo ancora un procedimento alcalimetrico, il quale esso pure è pregevole per la facilità dell'esecuzione e per l'esattezza delle indicazioni.

Già abbiam detto a suo tempo come l'acido cloridrico sciolto nell'acqua, decomponga i carbonati, discacciandone l'acido carbonico e saturandone la base, e come si possa col mezzo di questa reazione riconoscere il grado di concentrazione di un acido cloridrico (*vedi* § 279).

Egli è evidente che quando si abbiano due misure esattamente eguali del medesimo acido cloridrico, se in esse si immergono due pezzi di marmo di peso conosciuto, e vi si lasciano finchè la reazione sia compiuta, e poscia si ripesano, si troverà per ambidue la stessa diminuzione di peso. Che se in una delle due misure d'acido cloridrico si versa una quantità qualunque di una soluzione di po-

tassa, che tuttavia non la saturi interamente, e poscia vi si immerga un pezzo di marmo pesato, la reazione che questo soffrirà, sarà meno energica ed efficace, ed esso perderà meno del suo peso, e tanto meno ne perderà quanto più ricca era la soluzione di potassa con cui si saturò l'acido. Or ecco come partendo da questo principio, si proceda alla determinazione del titolo di una soluzione di potassa.

Si fa una soluzione acida col mescere un chil. d'acido cloridrico del commercio con 3 chil. d'acqua. La soluzione così ottenuta, che è un liquido di prova, si introduce entro un fiasco che si chiude con turacciolo smerigliato e si conserva all'uso. Si prende di questo liquido acido un peso esatto, per esempio 50 grammi, e versatolo entro un bicchiere vi si immerge un cubo di marmo bianco esattamente pesato, e di tal peso che l'acido non valga a discioglierlo interamente. Si lascia il cubo di marmo entro l'acido fino a cessazione intera della reazione, poi si estrae, si asciuga e si pesa. La diminuzione di peso che esso ha sofferto, dipenderà dalla quantità d'acido cloridrico reale contenuta nei 50 grammi d'acido diluto che si impiegarono (*v.* tav. § 482, pag. 279). Fatta questa prima sperienza, si pesano altri 50 grammi dell'acido cloridrico di prova, e vi si aggiunge un volume determinato della soluzione di potassa caustica di cui non si conosce il titolo; la quantità di soluzione che a quest'uso si adopera, vuol essere tale che non saturi interamente l'acido cloridrico, ma una parte ne lasci libera; quindi dovrà l'operatore sceglierne maggiore o minor volume, secondo che essa è più o meno concentrata e ricca di potassa. Fatta questa parziale saturazione, si prenderà un altro cubo di marmo esattamente pesato, e si introdurrà nel liquido medesimo che fu in parte saturato dalla potassa: una reazione avrà luogo, per cui l'acido cloridrico superstite, discioglierà una parte del carbonato di calce, e tanto più ne discioglierà quanto minore era la quantità di potassa che erasi impiegata alla saturazione. Terminata la reazione si estrae il cubo di marmo, si lava con acqua quindi si asciuga e si pesa: la diminuzione di peso sarà in questa seconda esperienza minore che nella precedente. La differenza rappresenta quel tanto di carbonato di calce che non si disciolse.

Egli è chiaro che tra la differenza accennata, ed il peso della potassa che saturò l'acido, starà quella medesima relazione che è tra l'equiv. del carbonato di calce e l'equiv. della potassa caustica,

ossia tra i numeri 625 e 589 (1). Con una semplice proporzione si giungerà adunque a conoscere la quantità di potassa x contenuta nel volume di soluzione, su cui si operò. Chiamando D la differenza tra il peso di carbonato di calce disciolto nella prima e nella seconda esperienza, si avrà:

$$\underset{\text{un equival. di carbonato di calce}}{625} : \underset{\text{un equival. di potassa}}{589} :: D : x \quad \text{ed } x = \frac{D \times 589}{625}$$

Per rendere la cosa più concreta si supponga che 50 centim. cubici dell'acido cloridrico di prova sieno capaci di discioglliere 8 gr. di carbonato di calce; che ad un pari volume d'esso acido si aggiungano 20 c. c. di soluzione di potassa, e che dopo questa operazione vi si disciolgano ancora 5 gr. di carbonato di calce. La differenza tra la prima e la seconda operazione è di 3 gr. di carbonato di calce. Si istituirà allora la seguente proporzione:

$$625 : 589 :: 3 : x \text{ e si avrà } x = \frac{3 \times 589}{625} = \frac{1767}{625} = 2{,}83.$$

dal che si dedurrà che la soluzione di potassa conteneva di un volume di 20 c. c. un peso di potassa caustica=gr. 2,83.

Perchè questo saggio alcalimetrico riesca preciso è necessario che si pesino con bastevole esattezza l'acido cloridrico ed i cubi di marmo che con esso debbono reagire, e che esatta pure si faccia la misura della soluzione di potassa, usando a tal uopo un aspiratore od una bomboletta (*burette*) graduata. Vuolsi altresì abbadare alla purezza del carbonato di calce o marmo, ed alla sua durezza, la quale deve essere tale che non abbia a temersi che per l'immersione nell'acido, la massa del marmo si sfasci; il che renderebbe impossibile il lavarla e pesarla.

Per maggior comodo di chi volesse seguire questo modo di procedere nella determinazione del titolo di una soluzione di potassa caustica, poniamo qui una tavola, nella quale si trovano pesi diversi e decrescenti di carbonato di calce, rappresentanti il D di sperienze diverse, e di contro ad essi i numeri che esprimono le quantità x di potassa caustica che corrispondono a quei pesi medesimi.

(1) L'equivalente del carbonato di calce risulta da 1 eq. di calce=350 ed 1 eq. d'acido carbonico = 275.

TAVOLA *pei saggi alcalimetrici delle soluzioni di potassa caustica col mezzo del marmo.*

Marmo	Potassa	Marmo	Potassa
50	47,1200	24	22,6176
49	46,1760	23	21,6752
48	45,2352	22	20,7328
47	44,2928	21	19,7904
46	43,3504	20	18,8480
45	42,4080	19	17,9056
44	41,4656	18	16,9632
43	40,5232	17	16,0208
42	39,5808	16	15,0784
41	38,6384	15	14,1360
40	37,6960	14	13,1936
39	36,7536	13	12,2512
38	35,8112	12	11,3088
37	34,8688	11	10,3664
36	33,9264	10	9,4240
35	32,9840	9	8,4816
34	32,0416	8	7,5392
33	31,0992	7	6,5968
32	30,1568	6	5,6544
31	29,2144	5	4,7120
30	28,2720	4	3,7696
29	27,3296	3	2,8272
28	26,3872	2	1,8848
27	25,4448	1	0,9424
26	24,5024	0,5	0,4712
25	23,5600	0,25	0,2356

Da quanto abbiam detto intorno ai procedimenti alcalimetrici fondati sul potere saturante della potassa, si argomenta che essi non sono applicabili che a quei casi nei quali si tratti di soluzione di potassa caustica pura, senza mescolanza d' altre basi capaci di esercitare un'azione saturante sopra gli acidi. Nei casi contrarii i procedimenti descritti sarebbero insufficienti. •

§. 393. —Dopo la descrizione de'metodi di determinazione della ricchezza di una soluzione di potassa caustica fondati sopra le basi suggerite dalla scienza, accenneremo appena le altre maniere colle quali i fabbricanti empiricamente sogliono cercare di raggiungere lo stesso scopo. Una di queste consiste nella degustazione: la sensazione più o meno forte che la causticità della soluzione di potassa produce sulla lingua tien luogo di criterio della sua maggiore o minore concentrazione. Questa esplorazione non sarebbe applicabile a soluzioni molto ricche, le quali troppo violentemente molestano la lingua, e vi producono dolore piuttosto che una sensazione di cui si possa apprezzare l'intensità.

Taluno è che si accontenta di bagnare colla soluzione alcalina la punta di due dita, il pollice e l'indice della mano, quindi fregar questi l'uno con l'altro. L'epidermide modificata dal contatto dell'alcali si rende viscida e scorrevole come se fosse coperta di una materia saponacea. La maggiore o minore viscidità che provasi nello esperimentare in tal guisa svela fino ad un certo segno la concentrazione della soluzione. Ognuno comprende come i due saggi or ora descritti debbano andar soggetti a fallacia, e non possano dare che indicazioni più o meno approssimative.

Finalmente ad alcuni serve come di indicatore della concentrazione di una soluzione di potassa un uovo, il quale più o meno si immerge in essa secondo il vario suo tenore in potassa. L'uovo fa qui l'ufficio per dir così di un areometro, il quale però deve considerarsi come il più imperfetto strumento di simil fatta, non potendo esso attesa la sua conformazione e natura conservare costante il suo peso, per l'evaporazione a cui vanno soggetti i materiali organici in esso contenuti.

Soprossido o tritossido di potassio $KO^3 = 789$.

§. 394.—La potassa scaldata in contatto con l'ossigeno assorbe di questo gaz un peso doppio di quello che esso già contiene, e si converte in tritossido. Si può ottener puro quest'ossido col bruciare potassio in una corrente di gas ossigeno. È sostanza solida di colore volgente al giallo, inalterabile pel calore, fusibile e cristallizzabile

per raffreddamento. Nelle sue reazioni si comporta come corpo dotato di forte potere ossidante. Trattato con acqua vi si scioglie svolgendo ossigeno e convertendosi in potassa. La nissuna importanza di quest'ossido del potassio ci avrebbe suggerito di non farne motto, se non accadesse talvolta che esso si formi quando si prepara potassa caustica idratata, o si calcina questa sostanza in contatto dell'aria. L'idrato di potassa, ad elevata temperatura assorbe ossigeno perdendo la sua acqua di idratazione, e prende un colore giallo sporco: si forma una più o meno ragguardevole proporzione di quest'ossido quando si scalda la potassa idratata nella cassula d'argento per portarla a fusione ignea, e quindi versarla nello stampo (§ 390).

La potassa così mutata nella sua composizione si scioglie nell'acqua generando numerose gallozzoline gasose che sono di ossigeno (1).

Potassio e solfo (2).

§. **395.**—Molti sono i composti che il solfo può produrre combinandosi col potassio. I chimici ne conoscono 7, nei quali 1 equiv. di potassio si combina con 1 o 2 o 3 o 3 1|2 o 4 o 4 1|5 o 5 equiv. di solfo. Il quarto ed il sesto grado di solforazione sembrano essere combinazioni degli altri solfuri tra loro. Di tutti questi composti alcuni soltanto hanno importanza per noi e sono i seguenti:

Monosolfuro o protosolfuro di potassio $KS=589$.

§. **396.**—La combinazione diretta del solfo col potassio è cosa facilissima: basta perciò che i due corpi si scaldino insieme dolcemente

(1) Egli è raro che il fenomeno che qui abbiamo rammentato, si presenti quando si scioglie la potassa del commercio, la quale non è mai dai fabbricanti portata a tal temperatura che perda della sua acqua d'idratazione.

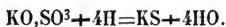
(2) Non facciamo parola delle combinazioni del potassio coll'idrogeno e col carbonio, le quali non hanno importanza di sorta per noi. Quanto al carburo, sembra che esso si formi nella reazione tra il potassio e l'ossido di carbonio, nella preparazione di questo metallo col metodo di Brunner, e si rinvenga nella materia che ostruisce bene spesso il collo della bottiglia in cui si prepara questo metallo: tal materia non sarebbe in ogni caso unicamente carburo di potassio; le sue reazioni la dimostrano assai più complicata.

in un medesimo vaso: la combinazione succede facile e pronta, e con fenomeni di combustione. In questo fatto come in molti altri il solfo si comporta come un energico comburente.

A preparare il monosolfuro di potassio altre vie più economiche si seguono delle quali giova fare parola.

Si prenda solfato di potassa neutro e puro, e si collochi in un tubo di porcellana o di vetro refrattario, il quale, collocato in un fornello acconciamente disposto, vi si scaldi a calore rosso. Entro il tubo si faccia passare una corrente continuata di gas idrogeno puro e secco. Il solfato di potassa verrà decomposto, e la sua decomposizione sarà accompagnata da produzione di vapore acquoso. Terminata la decomposizione si lasci raffreddare il tubo, mentre per esso si continua la corrente di idrogeno. Scomposto l'apparecchio, si rinverrà il solfato di potassa ridotto in solfuro.

La composizione del solfato di potassa ci dimostra che il solfuro che se ne ricava deve essere appunto il monosolfuro di potassio. Il solfato neutro di potassa infatti, la cui formola è KO,SO^3, contiene in ciascun suo equivalente, 1 equiv. di potassio e 1 equiv. di solfo insieme a quattro equiv. di ossigeno. Questi sono sottratti dall'idrogeno il quale riduce il radicale tanto dell'acido che della base; rimangono come residui l'equiv. del potassio e quello del solfo, i quali si uniscono producendo il monosolfuro. Per ogni equivalente di solfato di potassa si richieggono 4 equiv. di idrogeno.

$$KO,SO^3+4H=KS+4HO.$$

Per operare la riduzione del solfato di potassa puossi pure ricorrere all'azione deossidante del carbone. Perciò si prendano 100 parti di solfato di potassa puro e secco, e si triturino con 28 parti di carbone, facendo in modo che la miscela riesca intima per quanto è possibile. La polvere così preparata si introduca in un crogiuolo di terra, il quale chiuso esattamente col suo coperchio, si scaldi entro un fornello con fuoco assai gagliardo. Il solfato di potassa sarà decomposto, per modo che l'ossigeno tanto dell'acido che della base verrà a combinarsi col carbone e ad eliminarsi; la reazione sarà accompagnata da produzione d'ossido di carbonio: nel crogiuolo si troverà come residuo il monosolfuro di potassio. La temperatura a cui si eseguisce questa riduzione deve essere assai gagliarda. Questa circostanza ci spiega il perchè sia mestieri adoperare la quantità di

carbone che abbiamo indicata siccome necessaria alla riduzione di 100 di solfato di potassa. Rammentiamo quanto dicemmo altra volta: le riduzioni di composti ossidati non riducibili che a temperature elevate non producono acido carbonico, sibbene ossido di carbonio, perciocchè a tale temperatura l'acido carbonico si converte in ossido di carbonio, in contatto del carbone, cui egli stesso cede del suo ossigeno. La formola del solfato di potassa KO,SO^3 dimostra che esso contiene 4 equiv. di ossigeno, i quali per generare ossido di carbonio hanno mestieri di unirsi con 4 equiv. di carbonio, 1 equivalente di solfato di potassa il cui peso è = 1089 (1) richiederà adunque 300 di carbonio ossia 4 equiv. e 100 di solfato di potassa vorranno 27,55 di carbonio. Giova adoperare alquanto più di questo corpo e portarne la proporzione a 28. Senza questa precauzione si ottiene solfuro di potassio misto con alquanto carbonato di potassa e alquanto solfuro di grado più elevato. Quando poi si faccia un miscuglio di solfato di potassa con molto maggior copia di carbonio che non si richiegga per la compiuta riduzione, si conseguisce colla operazione descritta una polvere nera, la quale è di solfuro di potassio sommamente diviso da interposte particelle di carbone, la quale quando viene in contatto dell'aria spontaneamente si accende, e chiamasi perciò *piroforo*. La combustione è determinata dall'azione condensante del carbone, corpo poroso, il quale assorbe avidamente l'ossigeno, riducendolo a grande diminuzione di volume, onde l'elevazione della temperatura capace di produrre l'accensione e la combustione tanto del carbonio che del solfuro di potassio.

§. **397.**—Il monosolfuro di potassio è un corpo solido, fusibile ad alta temperatura, di colore rosso di cinabro, e dotato di struttura cristallina. È combustibile: non molto tuttavia, e richiede per ardere una temperatura assai elevata: ardendo esso si converte in solfato di potassa. È corpo avido d'acqua, che esso attrae prontamente dall'aria, convertendosi in un liquido giallo. È solubile nell'acqua, e la sua soluzione riesce incolora.

(1)

$$\begin{array}{r} K = 489 \\ O = 100 \\ S = 200 \\ O^3 = 300 \\ \hline KO,SO^3 = 1089 \end{array}$$

Ad ottenere una soluzione di monosolfuro di potassio si ricorre spesso ad un' operazione per via umida la quale vuole essere istituita nel modo seguente: si fa una soluzione non troppo debole nè troppo concentrata di potassa caustica, e si divide in due parti esattamente eguali; di queste una si mette in serbo, l'altra s'introduce in una bottiglia di vetro e per entro di essa si conduce una corrente di gas acido solfidrico purificato con opportuna lavatura (V. §. 247). La corrente di gas vuole essere continuata fino a che il liquido più non ne disciolga punto, od in altri termini finchè il liquido sia giunto al suo massimo grado di saturazione. Si sospende allora il passaggio del gas, ed al liquido saturato si aggiunge l'altra porzione di soluzione di potassa che erasi posta in serbo. Il miscuglio dei due liquidi fornisce appunto una soluzione di monosolfuro di potassio. Questa preparazione vuol essere spiegata.

Nella porzione di liquido che si sottopone alla corrente d'acido solfidrico due reazioni si succedono. La prima è uno scambio di componenti tra la potassa KO e l'acido solfidrico HS, per la quale il potassio si converte in solfuro mentre contemporaneamente si genera acqua.

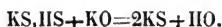
$$KO+HS=KS+HO.$$

A questa reazione un'altra tien dietro immediatamente, per cui il monosolfuro di potassio incontrando nuovo acido solfidrico, si combina con esso, formando una specie di sale in cui l'acido solfidrico fa le parti di componente elettro-negativo, ed il monosolfuro di potassio quelle di componente elettro-positivo. La composizione di questo corpo che prende il nome di solfidrato di solfuro di potassio è indicata dalla formula

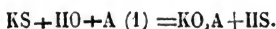
$$KS,HS.$$

La potassa è compiutamente convertita in questo composto quando non assorbe più traccia d'acido solfidrico: egli è a questo punto che si sospende la corrente del gas, e che al liquido saturo si aggiunge la soluzione di potassa posta in serbo. Si noti che in questo si contiene tanta potassa quanta se ne conteneva nella prima. Fatto il miscuglio il liquido ha cangiata natura, e ciò avviene pèr la reazione che la nuova potassa esercita sull'acido solfidrico che salificava il monosolfuro di potassio, la quale si riassume essa pure in uno scambio

di componenti, e formazione di nuovo monosolfuro di potassio che si aggiunge al primo formato. La reazione verrà dunque espressa dalla seguente formola:

$$KS,HS+KO=2KS+HO.$$

Un'avvertenza è necessaria perchè il risultamento della preparazione sia veramente monosolfuro, e non contenga solfidrato di solfuro di potassio; ed è che quando è satura d'acido solfidrico la soluzione sottoposta alla corrente di questo gas, se ne scacci l'eccedente acido scaldandola in una storta in cui si conduce una corrente di gas idrogeno puro; perduto così l'eccedente acido solfidrico, la soluzione reagendo colla potassa messa in serbo a tale uopo, si converte interamente in monosolfuro.

Il monosolfuro di potassio così preparato ha reazione alcalina, e colora in azzurro la tintura di tornasole arrossata dagli acidi. Il suo sapore è pure alcalino, ma insieme *epatico*, nome che si suol dare al sapore dei solfuri alcalini, e che è una gradazione di quello dell'acido solfidrico, o delle uova fracide. La sua soluzione è incolora; essa è pure inodora quando è recente, e non sofferse ancora l'azione dell'aria, la quale ne sviluppa tosto acido solfidrico in virtù della decomposizione che si determina dall'acido carbonico. Tutti gli acidi infatti, anche i più deboli decompongono il monosolfuro di potassio, decomponendo in pari tempo l'acqua che lo scioglie, onde si formano potassa, che l'acido salifica tosto, ed acido solfidrico che si svolge. La reazione si esprimerà in generale con la seguente formola:

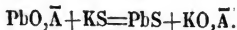
$$KS+HO+A\ (1)\ =KO,A+HS.$$

Se ad una soluzione alquanto concentrata di monosolfuro di potassio si aggiunge acido solforico, o cloridrico, od altro acido sciolto nell'acqua, il quale non possa decomporre l'acido solfidrico, si ha immediatamente una viva effervescenza, per rapido sviluppamento d'acido solfidrico gasoso: il liquido si conserva perfettamente limpido. La soluzione di monosolfuro di potassio si può conservare indefinitamente purchè non senta il contatto dell'aria. Quest'opera sul monosolfuro sia in virtù dell'acido carbonico che essa contiene, sia, e

(1) La lettera A indica un acido qualunque.

specialmente in virtù dell'ossigeno. L'acido carbonico genera, come dicemmo, carbonato di potassa ed acido solfidrico che si sprigiona. L'ossigeno ossida il potassio ed il solfo ad un tempo, onde si genera iposolfito di potassa. Tanto nell'una, quanto nell'altra alterazione la soluzione si conserva limpida, ma perde le sue caratteristiche proprietà. Talvolta complicandosi le reazioni dell'acido carbonico e dell'ossigeno, la soluzione di monosolfuro si colora in giallo; l'acido carbonico incomincia a generar carbonato di potassa, ed acido solfidrico: questo, ossidandosi dall'ossigeno atmosferico, forma acqua e depone solfo, che sciogliendosi in quella porzione più o meno grande di monosolfuro che non fu alterato, lo converte in polisolfuro, il cui colore è giallo più o meno intenso.

Il monosolfuro di potassio secco non si decompone per temperature anche molto elevate, ma si può volatilizzare.

Il monosolfuro di potassio sciolto nell'acqua ed aggiunto alle soluzioni dei sali metallici quasi tutti, vi produce un precipitato di solfuro metallico. Si fa scambio di componenti tra il solfuro e l'ossido che è contenuto nel sale: il potassio convertito in potassa salifica l'acido del sale impiegato: così se si aggiunge monosolfuro di potassio ad una soluzione di acetato d'ossido di piombo si avrà acetato di potassa e solfuro di piombo.

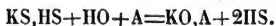
$$PbO,\bar{A}+KS=PbS+KO,\bar{A}.$$

Questa reazione non è accompagnata da sviluppamento d'acido solfidrico quando il sale impiegato è neutro. I precipitati che si ottengono col monosolfuro di potassio sono diversamente colorati secondo la natura del metallo convertito in solfuro; ond'è che questo reagente torna di grande utilità al chimico nei lavori analitici.

Solfidrato di solfuro di potassio KS,HS.=901,5.

§. **398.** —Si ottiene saturando compiutamente d'acido solfidrico una soluzione di potassa caustica. La prima reazione produce monosolfuro KS, il quale in contatto con nuova quantità d'acido solfidrico, vi si combina dando luogo al solfidrato di solfuro di potassio.

La soluzione di questo corpo è incolora ed ha reazione alcalina. Decomposta da un acido sviluppa abbondante acido solfidrico, ossia una quantità doppia di quella che se ne sprigiona quando si decom-

pone tanto di monosolfuro che contenga la medesima quantità di potassio. La reazione non è accompagnata da precipitazione di solfo.

$$KS,HS+HO+A=KO,A+2HS.$$

La soluzione di solfidrato di solfuro di potassio mescolata con soluzione neutra di un sale a base di rame o di manganese precipita il metallo in solfuro, e fornisce acido solfidrico. Diverso in ciò dalla soluzione di monosolfuro di potassio.

Il composto di cui discorriamo si decompone coll'aria per l'azione dell'acido carbonico e fornisce acido solfidrico.

L'ossigeno prontamente lo altera ossidando l'idrogeno dell'acido solfidrico, separandone solfo, il quale si combina col monosolfuro e la cangia in bisolfuro, onde la colorazione del liquido in giallo. Mutato in tal guisa, se venga a reagire con un acido, fornisce acido solfidrico, ed insieme un precipitato di solfo. Questo preparato adunque vuole, come il monosolfuro di potassio, essere conservato in vasi ben chiusi.

Polisolfuri di potassio.

§. **399.**—Si raggruppano sotto questa denominazione tutti i solfuri di potassio, i quali per un equiv. di metallo contengono più che un equiv. di solfo. Alcuni di questi meritano solo che per noi se ne faccia un breve cenno, d'altri diremo alquanto più diffusamente.

Bisolfuro di potassio $KS^2=889$.

§. **400.**—Si produce questo solfuro nell'alterazione a cui soggiace il solfidrato di solfuro di potassio quando vi agisce sopra l'ossigeno atmosferico (§. 398). Si genera altresì quando si riduce per mezzo del carbone il bisolfato di potassa, nel qual caso i due equivalenti d'acido solforico forniscono i due equiv. di solfo.

Trisolfuro di potassio $KS^3=1089$.

§. **401.**—Si prendono cento parti di carbonato di potassa ben secco e puro; vi si aggiungono 59 parti di solfo; il miscuglio fatto intimo

per quanto è possibile si introduce in un matraccio di vetro, ed entro esso si scalda a calore rosso nascente. Il miscuglio si fonde, e tosto una reazione si manifesta, accompagnata da un movimento come di bollizione per lo sprigionamento di gas acido carbonico. Quando questa è interamente cessata si cessa dal riscaldamento, e la materia si abbandona a spontaneo raffreddamento. In questa reazione non tutta la potassa si converte in solfuro, ma solo 3|4 di essa; l'altra quarta parte conserva il suo ossigeno. Del solfo 9|10 si combinano col potassio delle tre quarte parti della potassa, e lo convertono in trisolforo: 1|10 di esso si cangia in acido solforico che satura il rimanente della potassa non decomposta: la formola di questa reazione è adunque

$$4KO, CO^2 + 10S = 3KS^3 + KO, SO^3 + 4CO^2.$$

I quattro equiv. d'acido carbonico si sprigionano e danno origine alla effervescenza da cui è accompagnata la reazione.

La precedente formola dimostra chiaramente che per ottenere il trisolfuro di potassio si richiedono appunto le proporzioni di 100 di carbonato di potassa e 59 di solfo. Questi numeri infatti rappresentano la medesima relazione, in peso che è tra 4 equiv. di carbonato di potassa (4×3336) e 10 equiv. di solfo (10×200). Se maggiore fosse la proporzione del solfo, si otterrebbe un grado superiore di solforazione: se il solfo scarseggiasse rimarrebbe insieme al solfuro ed al solfato contemporaneamente prodotto alquanto carbonato di potassa non decomposto.

§. **402.**—Il trisolfuro di potassio, chiamato anche *epate di solfo*, perciocchè quando è caldo esso ha il colore bruno scuro del fegato degli animali, raffreddato prende una tinta giallo-verdastra: la sua frattura è concoidea, ha sapore amaro, irritante, caustico, analogo a quello delle uova fracide; preparato di recente è affatto inodoro, lasciato all'aria assorbe vapore acquoso, si fa umido, e tramanda odore ributtante d'acido solfidrico, dipendente dalla decomposizione in esso operata dall'acido carbonico dell'aria in presenza dell'acqua. Questo solfuro si scioglie facilmente nell'acqua, la soluzione è colorata in giallo-verde: l'addizione di un acido ne fa svolgere acido solfidrico, con precipitazione di solfo: la quantità di questo che si precipita è

appunto eguale a 2|3 di quella che esso trisolfuro contiene. La reazione viene espressa da questa formola:

$$KS^3+HO+A=KO,A+HS+2S.$$

Il trisolfuro di potassio si adopera ad imitare coll'arte le acque solfuree naturali ad uso di bagni. Si scioglie una quantità conveniente di questo solfuro, e si aggiunge all'acqua del bagno.

§. **403.**—Gli altri due solfuri, ossia il quadri ed il quintisolfuro di potassio si possono preparare essi pure per via secca fondendo carbonato di potassa con proporzioni convenienti di solfo. Questi composti differiscono poco dal precedente in quanto alle loro proprietà. Le loro soluzioni decomposte dagli acidi danno esse pure un precipitato di solfo, ma più abbondante di quello che è fornito dal bisolfuro e dal trisolfuro.

Il quintisolfuro di potassio (1) si può ancora ottenere per via umida, facendo cioè bollire una soluzione di potassa caustica, a cui siasi aggiunto un eccesso di fiori di solfo. Non appena il liquido entra in bollizione, lo si vede colorarsi in giallo-rosso; la sua tinta poi si fa più intensa col continuarsi della reazione, la quale ha per ultima conseguenza che la potassa per 2|3 si converte in quintisolfuro KS^5 e per un terzo si combina con l'acido iposolforoso S^2O^2, il quale si genera dall'ossidazione del solfo operata in virtù dell'ossigeno che abbandonò il potassio convertito in solfuro. La formola di questa reazione è la seguente:

$$3KO+12S=2KS^5+KO,S^2O^2.$$

Il liquido ottenuto per questa maniera presenta i caratteri dei polisolfuri; l'addizione di un acido ne fa precipitare solfo (2).

---

(1) Taluno dà il nome di epate di solfo a questo composto.

(2) Non ci dilunghiamo nel discorrere di questo solfuro, perciocchè esso non ha applicazioni di sorta.

Potassio e cloro. — Cloruro di potassio $KCl=932$.

§. **404.**—Il cloro ed il potassio si combinano in una sola proporzione, e formano un composto chiamato cloruro di potassio, la cui composizione risulta da un equiv. di potassio = 489 ed un equiv. di cloro = 443. In 100 parti questo corpo contiene

Potassio	52,47
Cloro	47,53
	100,00

Posto in contatto col cloro il potassio vi si combina con elevazione di temperatura e si converte in cloruro.

Più economicamente si prepara il cloruro di potassio saturando una soluzione di potassa con acido cloridrico, evaporando quindi la soluzione finchè il cloruro cristallizzi. La reazione consiste nella permutazione dei componenti dei due corpi reagenti, onde si forma acqua ed il cloruro di potassio

$$KO+HCl=KCl+HO.$$

A vece della soluzione di potassa caustica usasi saturare con acido cloridico una soluzione di carbonato di potassa; l'acido cloridrico discaccia dapprima l'acido carbonico, quindi reagisce sulla potassa nel modo pocanzi descritto.

Il cloruro di potassio trovasi in natura nelle acque minerali salse, nell'acqua marina, nelle miniere di sal gemma insieme col sale marino. Contengono di questo sale le ceneri dei vegetali e degli animali, e più specialmente poi ne forniscono le ceneri delle piante marine quali sono le sode dei Vareck.

Questo sale poi si ottiene come prodotto secondario di molte operazioni industriali, quali sono ad esempio la fabbricazione del clorato di potassa, la raffinazione del nitro, la preparazione dei saponi ecc. Nei laboratorii chimici se ne ricava dalla decomposizione del clorato di potassa per la preparazione dell'ossigeno.

Questo composto, alquanto solubile nell' alcool debole, quasi insolubile nell'alcool anidro, si scioglie bene nell'acqua, e più assai nell'acqua bollente che nella fredda. La sua soluzione satura e bol-

lente il depone in gran parte sotto forma di cristalli, i quali hanno spesso la forma cubica, più sovente quella di un prisma quadrilatero retto generato dal prolungamento del cubo, e raramente, ma pur talvolta si conformano in ottaedri regolari. Essi sono bianchi trasparenti, non contengono acqua di cristallizzazione, sono inalterabili all'aria; hanno sapore amarognolo, salso; una densità di 1,826 (1). Scaldati decrepitano; prendono la liquidità di fusione a calore rosso bruno. Questo sale non si volatilizza sensibilmente, purchè tuttavia non soggiaccia mentre è fuso ad una corrente d'aria, poichè in questo caso esso si converte facilmente in vapori.

I cristalli di cloruro di potassio sciogliendosi nell'acqua producono in essa un ragguardevole abbassamento di temperatura. Se in un vaso di vetro di pareti assai sottili, e collocato sopra un corpo cattivo conduttore del calore si scioglie una parte di questo sale ridotto in polvere sottile, in quattro parti d'acqua, accelerando la soluzione coll'agitazione si ha nel liquido un abbassamento di temperatura di 11,4° centigr. Così se l'acqua ed il sale avessero la temperatura iniziale di 0°, fatta la soluzione il liquido avrebbe la temperatura di — 11,4°.

La solubilità di questo sale è soggetta ad una legge costante. A 0°, 100 parti d'acqua sciolgono 29,2 di questo sale; da questa temperatura ascendendo a temperature maggiori l'acqua ne scioglie 0,2738 in più per ogni grado d'accrescimento: la sua soluzione satura bolle a +108,3° e contiene per 100 d'acqua 59,4 di sale sciolto.

Il cloruro di potassio è un sale assai prezioso per l'industria, per la facilità con cui esso si presta alla preparazione di altri sali a base di potassa. Come esso si prepari in grande e si ricavi tanto dai prodotti naturali, quanto dai residui d'altre fabbricazioni, lo si dirà in appresso.

Bromo e potassio. Bromuro di potassio, $KBr = 1489$.

§. **405.**—È il bromuro di potassio un sale assai simile al cloruro di potassio. Per prepararlo si satura bromo aggiungendovi soluzione di potassa caustica. La soluzione ottenuta si evapora fino a secchezza

(1) Secondo Berzelius, 1,945.

del residuo, il quale quindi si sottopone a temperatura sufficiente per struggerlo: si osserva che dalla massa in fusione si svolge ossigeno: quando più nulla di questo gas si sprigiona, si ripiglia la massa salina con acqua, si evapora la soluzione e si abbandona a raffreddamento: il bromuro si separa in forma di cristalli bianchi di forma cubica. Nella reazione del bromo sulla potassa due composti si generano contemporaneamente: il bromuro di potassio KBr, ed il bromato di potassa KO,BrO^5. Perchè il primo si formi è necessario che una parte della potassa ceda il suo ossigeno e si combini col bromo: ed è appunto da questo fatto che ha origine il bromato di potassa: perciocchè l'ossigeno in tal guisa separato si unisce con una parte di bromo e lo costituisce in acido bromico combinandosi nel rapporto a ciò necessario di 5 equiv. ad 1 equiv. La reazione pertanto esige che 6 equiv. di potassa reagiscano con 6 equiv. di bromo; ne risultano 5 equiv. di bromuro di potassio ed 1 equiv. di bromato di potassa, giusta la seguente formola

$$6KO + 6Br = 5KBr + KO, BrO^5.$$

Il bromato di potassa è un sale che sotto l'azione del calore si decompone perdendo l'ossigeno tanto dell'acido che della base, e riducendosi in bromuro, ($KO,BrO^5 = KBr + 6O$), onde si comprende la necessità di calcinare il sale ottenuto saturando la potassa col bromo, se vuolsi che tutto si riduca a bromuro.

Il bromuro di potassio è poco solubile nell'alcoole, molto solubile nell'acqua; coll'evaporazione esso cristallizza e prende come il cloruro di potassio la forma cubica, o prismatica retta a base quadrata. La sua densità è 2,415. I suoi cristalli sono anidri, e quando si sottopongono all'azione del calore decrepitano: essi si fondono per temperatura bastantemente elevata e non si decompongono (1); in 100 parti essi contengono

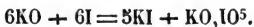
Potassio . . .	32,97
Bromo	67,03
	100,00

(1) Alcuni chimici ammettono altri bromuri di potassio più ricchi in bromo che non è il sale da noi succintamente descritto. Questi sono il bibromuro KBr^2, ed il tribromuro BKr^3. Basterà l'averli accennati, perciocchè essi non hanno importanza per noi.

Il bromuro di potassio è un sale meno importante del precedente, ed è insieme molto meno sparso in natura.

Potassio e iodio. Ioduro di potassio $KI=2075$.

§. **406.**—Come il bromuro, così si prepara il ioduro di potassio KI. Ad una soluzione di potassa caustica si aggiunge iodio finchè la tinta gialla che questo produce più non si dilegui coll'agitazione. A quel punto la potassa è tutta convertita in un miscuglio di ioduro di potassio e di iodato di potassa. La reazione infatti è la medesima che quella che ha luogo quando si satura potassa col bromo; 6 equiv. di iodio operano sopra 6 equiv. di potassa, onde risultano 5 equiv. di ioduro di potassio KI ed 1 equiv. di iodato di potassa KO,IO^5. La formola di questa reazione sarà pertanto

$$6KO + 6I = 5KI + KO,IO^5.$$

Compiuta la saturazione si evapora la soluzione, il sale ottenuto si calcina finchè non fornisca più ossigeno: il residuo è ioduro di potassio, che si scioglie nell'acqua e si fa cristallizzare. Giova al misto di ioduro e iodato aggiungere alquanto carbone in polvere prima della calcinazione; la ragione di ciò sta nella facilità colla quale il ioduro di potassio si altera dall'ossigeno che si sviluppa dal iodato durante la sua decomposizione, onde di leggeri si forma potassa caustica (ossido di potassio), mentre una parte del iodio si separa e si disperde. Operando in questa guisa l'ossigeno dell'iodato ossida il carbonio a misura che si svolge, e non reagisce più sul ioduro. Il sale calcinato contiene carbone interposto, da cui è facile il separarlo sciogliendolo nello spirito di vino, in cui il carbone residuo e gli altri sali stranieri, provenienti da impurità della potassa impiegata, non si sciolgono. La soluzione alcoolica si evapora per ricavarne il ioduro.

La preparazione che abbiamo descritta è quella con cui ci procacciamo ioduro di potassio nei laboratorii: in commercio si trova assai abbondante questo medesimo sale, il quale si fabbrica in grande nelle officine nelle quali si lavorano le sode dei Vareck. Vedremo a suo tempo questa fabbricazione.

Il ioduro di potassio è un sale bianco di sapore salso, pungente, amarognolo; solubile assai nell'acqua; 1 parte di questo sale, si scioglie in parti 0,735 d'acqua alla temperatura di 12,5°. Nello sciogliersi esso produce un abbassamento di temperatura che può giungere a — 24°: a + 16 una parte di ioduro di potassio si scioglie in 0,709 parti d'acqua, ed a + 18° in 0,700. Una soluzione satura di questo sale bolle a + 120° e contiene per una parte di sale 0,45 parti d'acqua. Esso è pure assai solubile nell'alcool specialmente se debole: l'alcool anidro ne scioglie assai meno, ossia da 1|39 ad 1|40 del suo proprio peso, alla temperatura di + 12,5°. Nell'alcool caldo esso si scioglie abbondantemente, e cristallizza quindi per raffreddamento conformandosi in aghi.

Come molto solubile, questo sale è deliquescente.

Scaldato a temperatura ancora inferiore al calore rosso il ioduro di potassio si fonde, e se il vaso in cui si opera è aperto, si volatilizza. Se la calcinazione ha luogo in contatto dell'aria, una parte del sale si decompone per sostituzione d'ossigeno al iodio; onde la massa salina residua acquista una sensibile reazione alcalina per potassa caustica generatasi. La densità del ioduro di potassio è tra 2,91 e 3,01 : in 100 parti esso contiene

Potassio	23,57
Iodio	76,34
	100,00

Il ioduro di potassio può combinarsi ancora con nuovo iodio, e prenderne 1 o 2 equivalenti, onde nascono i così detti ioduri-iodurati ossia il bioduro ed il trioduro che basterà avere accennati.

POTASSIO E FLUORIO. FLUORURO DI POTASSIO KFl.=729

§. **407.**—Quando si versa entro acido fluoridrico (§ 304) una soluzione di carbonato di potassa fino a compiuta saturazione, ottiensi il fluoruro di potassio. Ella è cosa conveniente il lasciare alquanto acido fluoridrico libero, evaporare il liquido ancora acido, e scaldare

la massa salina residua per modo di discacciarne interamente l'acido eccedente.

Il fluoruro di potassio ha un sapore salino acre, ha reazione alcalina; è sommamente solubile nell'acqua, anzi attrae con grande prontezza l'umido atmosferico facendosi in breve tempo liquido. È difficil cosa l'ottenerlo in cristalli; la sua soluzione, concentrata a caldo, si rappiglia in massa pel raffreddamento. Si può ottenerlo tuttavia cristallizzato evaporando la sua soluzione in vasi ampii e poco profondi, ad una temperatura di $+35^{\circ}$ o $+40^{\circ}$; esso allora prende forma di cubi o di prismi rettangolari, non contenenti acqua di cristallizzazione. Si ottiene pur anche cristallizzato il fluoruro di potassio quando alla sua soluzione acquosa concentrata si aggiunge alcool in modo che formi sovr'essa uno strato. Egli è dal punto di contatto dei due liquidi che si separano tosto cristallini i quali si precipitano in fondo del vaso.

Questo sale si compone di 1 equiv. di potassio =489 ed 1 equiv. di fluorio =240; in 100 parti esso contiene

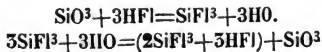
Potassio	67,07
Fluorio	32,93
	100,00

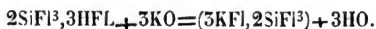
Il fluoruro di potassio intacca facilmente il vetro, e genera fluoruro doppio di silicio e di potassio.

Fluoruro doppio di silicio e potassio, ossia fluosilicato di fluoruro di potassio.

$$3KFl+2SiFl^3.=4191.$$

§. **408.**—Già abbiamo altra volta parlato dell'acido fluoridrico e del modo col quale questo reagendo sull'acido silicico genera fluoruro di silicio, il quale combinato con fluoruro di idrogeno genera il fluoruro doppio d'idrogeno e di silicio (§. 332).

$$SiO^3+3HFl=SiFl^3+3HO.$$
$$3SiFl^3+3HO=(2SiFl^3+3HFl)+SiO^3$$

Il fluoruro doppio di silicio e di idrogeno, quando reagisce con potassa sia libera, sia combinata, scambia con essa parte dei suoi componenti, prendendone il potassio, il quale genera fluoruro di potassio, mentre si forma acqua dal suo ossigeno e dall'idrogeno dell'acido fluoridrico.

$$2SiFl^3,3HFl+3KO=(3KFl,2SiFl^3)+3HO.$$

Egli è appunto ciò che accade quando ad una soluzione di potassa o di un sale di questa base si aggiunge soluzione di fluoruro di silicio e di idrogeno. Al momento in cui si fa la mescolanza non si scorge sensibile precipitato, ma questo dopo qualche tempo si mostra rendendo l'acqua opalina, e comunicandole la proprietà di riflettere i colori dell' iride. Il precipitato si raccoglie lentamente in fondo del vaso e vi forma una posatura, la quale raccolta su di un filtro e seccata si cangia in una polvere bianca sottile e morbida al tatto.

È questo un sale poco solubile nell'acqua fredda, alquanto solubile nell'acqua bollente, da cui si depone sotto forma di piccoli cristalli. A calore rosso nascente si strugge, poi si decompone con isvolgimento di fluoruro di silicio.

La poca solubilità del fluoruro doppio di silicio e di potassio fa sì che il fluoruro doppio d'idrogeno e silicio (acido idrofluosilicico) serva di reagente per la potassa, cui esso svela, purchè non si tratti di soluzioni sommamente allungate. Nella soluzione contenente il sale di potassa si versa il fluoruro doppio in eccedenza; il precipitato non tarda a formarsi, riconoscibile da qualunque altro precipitato al modo col quale rifrange la luce presentando i colori dell'iride.

Potassio e cianogeno. Cianuro di potassio. KCy=814.

§. **409.**—Abbiam già detto nelle nozioni generali sui corpi metallici potersi combinare il cianogeno direttamente coi metalli più elettro-positivi, quali il potassio, il sodio, ed ottenere in tal guisa i cianuri di questi metalli; prepararsi pure gli stessi cianuri portando

a reagire gli ossidi metallici coll'acido cianidrico. Queste due maniere di procedere, dalle quali si ricaverebbe certamente cianuro di potassio puro, non sono quelle tuttavia a cui si ricorre quando si prepara in grande questo prodotto, che da qualche tempo è divenuto un prezioso reagente per non poche operazioni tecniche industriali.

Si ricava il cianuro di potassio da quel sale che in commercio è conosciuto sotto il nome di *prussiato giallo di potassa,* e che debbesi chiamare piuttosto *cianuro doppio di ferro e di potassio.* Come questo sale si prepari in grande si dirà a suo tempo: ma già di presente possiam dirne la composizione affine di far passo a dichiarare come se ne ottenga il pretto cianuro di potassio.

Possiamo considerare il cianuro di ferro e di potassio quale un composto risultante da due cianuri, uno il protocianuro di ferro (FCy) che si può ritenere come il protossido di ferro FeO, in cui ad 1 equiv. di ossigeno siasi sostituito 1 equivalente di cianogeno Cy; l'altro il cianuro di potassio KCy, che può pure considerarsi come potassa KO in cui un equivalente di cianogeno tenga il luogo d'un equivalente di ossigeno. Le proporzioni relative dei due cianuri sono in questo composto tali da rappresentarsi esattamente dalla formula 2KCy,FeCy. Questo sale cristallizza dalle sue soluzioni con tre equivalenti d'acqua e prende perciò la formola seguente:

$$2KCy,FeCy+3HO.$$

Dei due cianuri che si ammettono come componenti di questo sale, il cianuro di potassio è stabile a temperature anche molto elevate, e non si decompone che ai gradi supremi di calore ai quali possiamo giungere coi nostri forni. Per l'incontro il cianuro di ferro è instabile al calore rosso. A questa temperatura il suo cianogeno si risolve in azoto che si svolge, ed in carbonio il quale rimane combinato col ferro costituendolo in carburo FeC.

A preparare pertanto il cianuro di potassio si prende prussiato giallo di potassa, si riduce in polvere, quindi si colloca su d'una lastra di ferro modicamente riscaldata perchè perda l'acqua di cristallizzazione. Il sale in questa operazione si converte in una polvere bianca, e perde 12,82 0|0 incirca del suo peso. Così deacquificato lo si pone in un crogiuolo di ferro, che si chiude col suo coperchio, e si colloca quindi in un fuoco alquanto vivo di carbone: struggesi

il, sale e tosto manifesta la decomposizione a cui soggiace, la quale è accompagnata da sviluppamento di gas azoto. L'operazione è compiuta quando la massa trovasi condotta a fusione tranquilla. La decomposizione d'altronde del prussiato di potassa si può seguire nel suo procedere, esplorando la materia fusa, il che si fa col mezzo di un filo di ferro sottile, piegato ad un suo estremo a modo di occhiello che si immerge di quando in quando nel sale fuso e tosto se ne estrae; esso trascina con sè una gocciola della materia, la quale, quando il cianuro di ferro sia tutto decomposto, si mostra bianca affatto. Terminata l'operazione si lascia la massa fusa per poco in riposo, e ciò affinchè il carburo di ferro isolato, come più pesante del cianuro di potassio, si raccolga in fondo al crogiuolo. Questo allora si afferra con una tenaglia e si inclina sovra una lastra di ferro o di pietra silicea ben pulita, su cui si decanta la materia fusa, la quale in tal maniera isolata interamente dal carburo di ferro che rimane nel crogiuolo, e solidificata per rapido raffreddamento, si rompe tosto in pezzi e si introduce in vaso che si chiude a dovere con un turacciolo smerigliato. Nel crogiuolo resta il carburo di ferro misto ancora con alquanto cianuro di potassio: con una lisciviazione con poca acqua distillata e privata d'aria si scioglie quel poco sale, che si ottiene quindi solido o per evaporazione nel vuoto, o meglio precipitandolo con alcoole, in cui esso è poco solubile, ed asciugandolo col premerlo tra carta assorbente (1).

L'operazione che abbiamo descritta si potrebbe anche eseguire in una storta di porcellana; essa si può seguire a puntino nel suo andamento, osservando lo sprigionamento di azoto che si fa dal collo dello strumento. Cessato lo svolgersi dell'azoto si abbandona a raffreddamento la storta, e la massa salina vi si solidifica quasi isolata dal carburo di ferro, che rimane aderente alla sua superficie interna. Per estrarre il sale è d'uopo sacrificare la storta rompen-

(1) Il mezzo più ovvio per separare il cianuro di potassio dal carburo di ferro, sembra dovrebbe essere il lisciviare la massa salina, ed evaporare rapidamente la soluzione. Se non che in queste operazioni s'incorrerebbero due inconvenienti: 1° Il cianuro di potassio reagendo col carburo di ferro ripristinerebbe alquanto cianuro doppio di ferro e potassio. 2° Una parte del cianuro di potassio si decomporrebbe con produzione di ammoniaca e formazione di formiato di potassa, siccome vedremo tra poco.

dola; frantumando poi la massa salina, se ne distacca facilmente la parte centrale la quale è costituita da puro cianuro di potassio.

Nella operazione descritta evidentemente vi ha una perdita di cianogeno, di quella parte cioè di questo corpo che è combinata col ferro. Per ovviare a questa perdita si può procedere nel modo seguente.

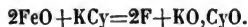
Si prendono 8 parti di prussiato di potassa interamente deacquificate col mezzo del calore, e 3 parti di carbonato di potassa compiutamente secco, ed insieme si portano a fusione in un crogiuolo di ferro munito del suo coperchio; il riscaldamento vuole essere continuato finchè la massa sia giunta al calore rosso nascente, e sia divenuta limpida, e che prendendone alquanto sovra una spatola e lasciandola raffreddare si veda che essa è affatto bianca. Il cianuro doppio a tal punto è tutto convertito in cianuro di potassio. Si toglie allora il crogiuolo dal fuoco; col riposo e con leggiere scosse a questo impresse si fa che tutto il ferro isolatosi si raduni in fondo, dopo del che si procede a decantare il sale ancora liquido e separarlo dal ferro. Giova a rendere questa separazione più perfetta il colare il sale fuso attraverso ad una scumaruola, o cucchiaio di ferro traforato da sottilissimi fori, e che si scalda a calore rosso vivo prima di versarvi sopra il sale fuso. Giova altresì raccogliere il sale colato a caldo in un recipiente di terra o di porcellana, il quale sia assai alto e stretto, o siasi scaldato a tal temperatura che il sale raccogliendovisi non si solidifichi che lentamente. Quel poco di ferro che non fu tolto nelle operazioni precedenti si raccoglie durante la solidificazione nel fondo del vaso, sicchè la massa si divide in due strati, il superiore bianco ed esente da ogni traccia di ferro, l'inferiore che contiene quel poco di ferro che insieme al sale erasi decantato. I due strati si separano facilmente rompendo la massa salina tra l'uno e l'altro con un colpo di martello o con uno strumento tagliente.

La purezza del cianuro di potassio dipende essenzialmente dalla purezza del prussiato non solo, ma altresì del carbonato di potassa impiegato. Nuoce specialmente la presenza del solfato di potassa, il quale, ridotto per l'influenza del cianuro, si convertirebbe in solfuro, da cui nascerebbero gravi inconvenienti nelle diverse applicazioni di questo sale.

Operando col misto di prussiato di potassa e carbonato di potassa il ferro non si isola più allo stato di carburo, sibbene allo stato di carbonato di protossido di ferro, per decomposizione del carbonato di potassa, giusta la seguente formola:

$$FeCy + KO,CO^2 = FeO,CO^2 + KCy.$$

È questa la mutazione che avviene nella prima fusione dei due sali. Se si continua di troppo il riscaldamento e la fusione, il carbonato di ferro si decompone a sua volta, onde si forma acido carbonico ed ossido di ferro, il quale riducendosi si converte in ferro metallico; la qual cosa non può succedere senza che una parte di cianuro di potassio si converta in cianato.

$$2FeO + KCy = 2F + KO,CyO.$$

Un troppo prolungato riscaldamento è perciò da evitarsi (1).

§. **410.** — Il modo di preparazione che abbiamo descritto è quello che è più generalmente seguìto nelle fabbriche dei prodotti chimici, perciocchè il prussiato giallo di potassa è un sale che si produce in grandissima copia in alcune officine, e da esse si versa in commercio a modico prezzo. Giova tuttavia che in questo luogo si faccia menzione di alcuni modi di produzione del cianuro di potassio, attesochè sovr'essi si fondano i procedimenti di fabbricazione del prussiato di potassa, i quali ebbero od hanno ancora al presente la preferenza, o per essi si spiegano alcuni fenomeni che si presentano nelle chimiche operazioni.

1° Quando si scalda un misto di potassa e carbone, e sovr'esso mentre si fonde si dirige una corrente di azoto, v'ha formazione di cianuro di potassio. Due affinità entrano in campo in questo fatto complesso.

(a) L'affinità del carbonio per l'ossigeno della potassa, esaltata per l'influenza di temperatura elevata, e per la quale dovrebbe ridursi il potassio e formarsi ossido di carbonio. *(b)* La tendenza del potassio a combinarsi col cianogeno, la quale determina il carbonio ad unirsi

(1) Quanto abbiamo riferito intorno alle precauzioni da seguirsi nella preparazione del cianuro di potassio è estratto da una memoria del sig. Clemur. *Technologiste* 1840, pag. 235.

all'azoto, onde nasce appunto il cianogeno con cui il potassio si unisce. Tale reazione è favorita dalla somma stabilità di cui gode il cianuro di potassio, il quale non si decompone che ad altissima temperatura.

L'osservazione dimostrò che si forma cianuro di potassio quando si calcina anche moderatamente potassa, o carbonato di potassa con carbone intimamente mescolato, ed in contatto dell' aria. Negli alti forni nei quali si impiega carbone di legno trovasi cianuro di potassio generato dalla potassa del combustibile, dall' azoto dell' aria che alimenta la combustione, e dal carbonio fornito esso pure dal combustibile.

Su questo fatto semplice ed interessante si cercò di fondare un metodo di fabbricazione di cianuro di potassio in grande. Gli apparecchi a ciò adoperati erano disposti in modo che l'aria atmosferica, privata d'ossigeno, venisse ad altissima temperatura in contatto con carbone imbevuto di potassa: questa mutavasi in cianuro di potassio il quale poi raccoglievasi col mezzo della lisciviazione.

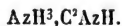
Pare che molte difficoltà s'incontrassero nella pratica esecuzione di questa fabbricazione, la quale ora è interamente abbandonata.

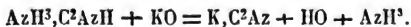
2° Si forma cianuro di potassio quando si fa reagire l'ammoniaca contemporaneamente sopra la potassa ed il carbone portati a temperatura elevata. A dichiarare come si produca in questo caso il cianuro di potassio conviene che qui facciamo menzione d' una decomposizione a cui soggiace l' ammoniaca quando si conduce a reagire sopra il carbone ad alta temperatura. Se in un tubo di porcellana si scaldi fortemente del carbone ben secco e ridotto in frantumi, e per entro ad esso tubo si faccia passare una corrente di gas ammoniacale, si ottiene alla parte opposta a quella per cui penetra il gas, un prodotto condensabile, solido, cristallino, che è cianidrato di ammoniaca, a cui va compagna una certa quantità di gas idrogeno isolato. La reazione è facile a comprendersi ammettendo che una parte d'ammoniaca decomponendosi fornisca l'azoto il quale combinandosi col carbonio generi cianogeno, che combinato con una parte d'idrogeno si costituisca allo stato di acido cianidrico, da cui si satura una parte dell'ammoniaca che non soggiacque alla decomposizione. A chi considera la composizione dell' ammoniaca (AzH^3) e quella dell' acido cianidrico ($CyH = C^2AzH$) chiaro apparirà che 1 equivalente di ammoniaca si convertirà in acido cianidrico pren-

dendo 2 equivalenti di carbonio, e perdendo 2 equivalenti di idrogeno, giusta l'equazione

$$AzH^3 + C^2 = C^2AzH + H^2.$$

L'equivalente di acido cianidrico così generato, si combina con un equivalente d'ammoniaca, onde si genera il cianidrato d'ammoniaca.

$$AzH^3,C^2AzH.$$

La reazione che venne fin qui esposta è pur quella che ha luogo quando l'ammoniaca venga a reagire con carbonio misto a potassa. Ma in questo caso il cianidrato d'ammoniaca soggiace a nuova reazione in contatto della potassa, e frutto di questa reazione è la formazione di cianuro di potassio, e nuovo sviluppamento di ammoniaca. Infatti il cianidrato di ammoniaca, reagisce pel suo acido cianidrico colla potassa e forma acqua e cianuro di potassio

$$AzH^3,C^2AzH + KO = K,C^2Az + HO + AzH^3.$$

Se pertanto si faccia passare per un tubo di porcellana pieno di carbone imbevuto di potassa e scaldato a rosso vivo una corrente di gas ammoniacale, si avrà formazione: 1° di cianidrato di ammoniaca: 2° di cianuro di potassio con sviluppamento di ammoniaca; 3° nuova formazione di cianidrato di ammoniaca; 4° nuova formazione di cianuro di potassio e sprigionamento di ammoniaca, finchè tutto l'azoto di questa sia passato a comporre cianuro di potassio.

Questa generazione del cianuro di potassio parve suscettibile di mutarsi in un metodo di fabbricazione industriale di questo sale. L'ammoniaca è prodotto di cui talvolta si generano quantità ragguardevoli; così essa si sviluppa in grande quantità allo stato di carbonato dalla distillazione delle materie organiche animali, come ad esempio nella fabbricazione del nero animale, nella preparazione del carbone azotato per la fabbricazione del prussiato di potassa, siccome si vedrà in seguito. Parve semplicissima operazione il condurre i prodotti ammoniacali entro cilindri ripieni di carbone zeppo di potassa e farli reagire con questo a molto alta temperatura. L'esperimento non fallì, e vi fu chi fabbricò cianuro di potassio in questa guisa. Se non che sembra che anche a questo procedimento toccasse la sorte che toccò al precedente, d'essere cioè dopo breve

tempo abbandonato. Resta tuttavia il fatto della produzione del cianuro di potassio nella reazione dell' ammoniaca sul carbone in contatto della potassa, da cui prendono spiegazione i procedimenti di fabbricazione che tuttora si seguono nella fabbricazione del prussiato di potassa.

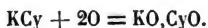
3° Si genera cianuro di potassio, finalmente quando si faccia reagire a temperatura elevata assai la potassa sia caustica, sia unita all'acido carbonico con materie animali, le quali contengono azoto.

Un fatto interessante assai e che dà ragione di tale produzione è questo, che sempre si ottiene cianuro di potassio, quando si scalda potassio metallico in contatto con una materia organica contenente azoto. Si introduca in un tubetto da prova un globettino di potassio, e sovra di questo si ponga un frustolo di fibrina o di albumina, o di raschiatura di materia cornea, od altra simile sostanza: si porti l'estremo del tubetto contenente il miscuglio entro la fiamma d'una lampada a spirito, e vi si scaldi finchè la materia organica sia decomposta. Terminata la reazione si lavi il tubetto e se ne esporti tutta la materia che vi si contiene: il liquido sarà fortemente alcalino per potassa formatasi, ma insieme non tornerà difficile il riconoscervi la presenza del cianuro di potassio. Questa reazione, che qui accenniamo, e di cui possiamo valerci ogniqualvolta intendiamo di accertare la presenza dell'azoto in una materia organica, è quella stessa che ha luogo nella fabbricazione del prussiato di potassa. Il metodo che in questa generalmente si segue, consiste appunto nello scaldare a temperatura elevata il carbonato di potassa, ed aggiungervi materie organiche azotate, quali sono sangue coagulato e secco, peli, unghie, lana, ecc. Di questa fabbricazione ci tornerà opportuno il discorrere in altro luogo.

§. **411.** — Il cianuro di potassio ha gusto acre alquanto alcalino amarognolo, e lascia nella gola un sapore simile a quello delle mandorle amare. Esso ha reazione sensibilmente alcalina: esposto all'aria, tramanda odore d'acido cianidrico, per l'azione contemporanea dell'acido carbonico e del vapore acquoso. Sciogliesi bene nell'acqua, e si separa dalla soluzione concentrata in cristalli ottaedrici anidri; questi sono fusibili a non molto elevata temperatura, convertendosi in una massa liquida incolora, la quale solidificandosi per raffreddamento cristallizza in cubi: esposto all'aria, assorbe umidità e si liquefa; poi decomposto dall'acido carbonico si muta per

intero in carbonato di potassa: la sua soluzione acquosa, sottoposta a protratta bollizione, si altera generando formiato di potassa, ed ammoniaca che si svolge: siffatta alterazione si mostra anche a temperature inferiori a quella della bollizione. Questo sale è pochissimo solubile nell'alcool rettificato, il quale aggiunto alla sua soluzione acquosa concentrata ne lo precipita. L' alcool acquoso lo scioglie sensibilmente, e tanto più quanto più esso è debole.

Il cianuro di potassio, è facilmente ossidabile. Scaldato in contatto dell'aria assorbe ossigeno, il quale si unisce tanto al potassio quanto al cianogeno, ossidando quello, e convertendo questo in acido cianico (CyO) onde nasce cianato di potassa

$$KCy + 2O = KO,CyO.$$

Un' eguale alterazione soffre il cianuro di potassio, quando si scalda insieme con corpi ossidanti, quale ad esempio il biossido di manganese; questo cede del suo ossigeno, che lo trasforma in cianato di potassa. La sua ossidabilità fa sì che quando esso si scalda in mescolanza con ossidi metallici, ne toglie ossigeno, e riduce i loro radicali. Per la stessa ragione il cianuro di potassio misto con nitrato di potassa detuona violentemente, quando soggiaccia a conveniente riscaldamento: il nitrato cede in questo caso l'ossigeno suo al carbonio del cianogeno il quale si converte in acido carbonico, che violentemente si sprigiona insieme coll'azoto tanto del cianogeno quanto dell'acido nitrico. Per egual ragione il cianuro di potassio detuona violentemente quando si scalda insieme con clorato di potassa.

Il cianuro di potassio ha tendenza a combinarsi con molti altri cianuri metallici e formare cianuri doppi; su questa sua proprietà è specialmente fondato il suo impiego nelle arti.

Solfocianuro di potassio. $KCyS^2 = 1214$.

§. 412. — Se facciasi bollire una soluzione di cianuro di potassio puro con solfo in polvere, questo si scioglierà e ne risulterà un composto in cui si troveranno insieme uniti il potassio, il cianogeno, il solfo, nei rapporti espressi dalla formola $KCyS^2$. Per ogni equivalente

di cianuro di potassio, si avranno due equiv. di solfo combinati. Le proporzioni da adoperarsi saranno adunque di 814 di cianuro di potassio, e 400 di solfo.

Si considera questo corpo come la combinazione del potassio con un composto particolare, il *solfocianogeno*, radicale ternario (C^2AzS^2), il quale si comporta verso i metalli come se fosse un corpo semplice, imitando in ciò il cianogeno.

Si prepara il solfocianuro di potassio, fondendo insieme due parti di prussiato giallo di potassa (cianuro di ferro e potassio) con una parte di solfo in polvere. L'operazione si può eseguire in un matraccio di vetro, perciocchè non richiede molto elevata temperatura; essa è compiuta quando la massa è in piena fusione. La materia fusa, e quindi raffreddata, si scioglie nell'acqua; la soluzione si filtra e vi si aggiunge carbonato di potassa: il liquido s'intorbida e depone ossido di ferro: si filtra; il liquido ottenuto si evapora a secco, il residuo si tratta con alcool bollente, il quale scioglie solo il solfocianuro di potassio, lasciando il carbonato di potassa che vi è insolubile. La soluzione alcoolica abbandona col raffreddamento e colla lenta evaporazione in luogo asciutto il solfocianuro di potassio.

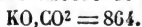
Nella fusione del prussiato di potassa col solfo, due composti si formano, cioè il solfocianuro di potassio $KCyS^2$ ed il solfocianuro di ferro, $FeCyS^2$. Solubili ambidue, questi sali trovansi nel liquido che si ottiene lisciviando la massa fusa. L'addizione del carbonato di potassa decompone il solfocianuro di ferro, e genera a sua volta solfocianuro di potassio, che si unisce a quello che già erasi formato. L'eccedenza di carbonato di potassa si elimina collo sciogliere la massa salina nell'alcool, in cui questo sale è insolubile.

Abbiamo accennato a questo sale non perchè importante esso torni alla chimica industriale, la quale finora non se ne giovò, ma perchè esso è un reagente prezioso per riconoscere la presenza del ferro, e d'altra parte esso si forma accidentalmente in alcune reazioni, delle quali ci converrà dire altra volta.

Tuttochè assai complesso, questo sale resiste a temperature assai elevate senza decomporsi, purchè non venga tocco dall' ossigeno quando è fuso; col raffreddamento si fa solido e prende struttura cristallina. Sotto l'azione del calore ed in presenza dell'aria umida esso si decompone, fornisce carbonato d' ammoniaca e lascia per residuo del solfuro di potassio.

POTASSA ED ACIDO CARBONICO.

§. **413.** — La potassa si combina coll'acido carbonico in tre proporzioni distinte, onde nascono tre composti diversi, cioè: 1° il carbonato neutro (detto volgarmente sottocarbonato) di potassa; 2° il bicarbonato; 3° il sesquicarbonato.

CARBONATO NEUTRO DI POTASSA.
$KO,CO^2 = 864.$

§. **414.** — Il carbonato di potassa trovasi nelle ceneri delle piante terrestri: queste assorbono dal suolo, per mezzo delle loro radici, numerose sostanze minerali, tra le quali la potassa, combinata vuoi coll'acido carbonico, vuoi con l'acido silicico. Nella pianta vivente non s'incontra tuttavia la potassa allo stato di carbonato; sibbene combinata con acidi di natura organica. La combustione delle piante mentre ne consuma il carbonio, lascia come residuo le sostanze minerali che in quelle si contenevano, le quali prendono il nome di ceneri: in queste s'incontra la potassa combinata coll'acido carbonico che deriva dalla decomposizione degli acidi organici dai quali era la potassa medesima salificata. Egli è appunto dalle ceneri dei vegetali terrestri che si estrae la maggior parte del carbonato di potassa di cui si fa uso nelle arti.

Pei laboratorii si prepara il carbonato di potassa nei modi seguenti.

1° Decomponendo per mezzo del calore il bitartrato di potassa. Abbiamo già detto come per tal guisa si prepari il misto di carbonato di potassa e carbone che si destina alla estrazione del potassio (vedi §. 382). La massa salina ricca di carbonio che in tal modo si ottiene. sottoposta alla lisciviazione, fornisce una soluzione di carbonato di potassa, da cui questo sale si estrae evaporandola in bacinella di ferro o d'argento.

La purezza del carbonato di potassa dipende in tal caso essenzialmente dalla purezza del bitartrato impiegato, il quale vuole essere cristallizzato più volte perchè non contenga tartrato di calce. La

calcinazione non deve eseguirsi che in vaso di ferro o di platino; i vasi di terra fornirebbero carbonato di potassa impuro per mescolanza di silice. La liscivazione della massa salina richiede l'uso d'acqua distillata.

2° Si fa deflagrare col mezzo del calore un miscuglio di bitartrato di potassa e di nitrato di potassa. Le proporzioni dei due sali possono essere varie. Per lo più si adoperano 2 parti di bitartrato ed una di nitrato: ambidue i sali debbono essere secchi ed intimamente mescolati; s'introduce il miscuglio entro una cassola di ferro ben pulita, poi vi si pone fuoco toccandolo con un carbone acceso o con un ferro rovente. L'accensione incominciata in un punto rapidamente si comunica a tutta la massa la quale tramanda denso fumo, e stride per violento sprigionarsi di materie vaporose e gasose. Cessata la combustione ottiensi una massa nera semi-fusa, la quale è un misto di carbonato di potassa e carbone sottilmente diviso. A questo prodotto, che bene spesso si adopera nelle chimiche reazioni per via secca, dassi il nome di *flusso nero*. Col lisciviarlo con acqua distillata si ottiene una soluzione, la quale evaporata fornisce il carbonato di potassa secco.

Qui pure se vuolsi ottenere un prodotto puro è mestieri che il bitartrato ed il nitrato di potassa non contengano sali stranieri.

Come avvenga che il misto di carbonato e nitrato di potassa tutto si converta in carbonato, è cosa facile a comprendersi se si consideri che il nitrato di potassa è corpo che cede facilmente ossigeno, e per ciò opera la combustione dei corpi combustibili che si trovano con esso a contatto. Il carbonio dell'acido tartarico contenuto nel bitartrato di potassa, è quello appunto che qui si brucia a dispendio dell'acido nitrico del nitrato, onde si genera acido carbonico, di cui una parte svolgesi insieme coll'azoto dell'acido nitrico, ed un'altra si combina colla potassa fornita sia dal bitartrato sia dal nitrato di potassa; onde tutta la base dei due sali si ricava allo stato di carbonato. Se non che, la quantità d'ossigeno fornita dal nitrato non essendo sufficiente per bruciare tutto il carbonio del bitartrato, una parte di questo elemento sopravvanza mista al carbonato (1).

(1) La presenza di un eccesso di carbone fa sì che per lo più insieme col carbonato si produca cianuro di potassio, per la reazione del carbonio coll'azoto in presenza del carbonato di potassa: questo sale si scioglie insieme col carbonato.

Se si mescono insieme parti eguali di bitartrato e di nitrato di potassa, la deflagrazione riesce più viva, ed il carbonio dell'acido tartarico si brucia interamente; la massa residua è in tal caso bianca, e prende perciò il nome di *flusso bianco.* Essa si compone per la più gran parte di carbonato di potassa, ma insieme contiene alquanto di nitrito di potassa (KO,AzO^3) che lo rende impuro.

3° Purissimo per reazioni delicate e precise il carbonato di potassa si può ottenere dalla calcinazione del bicarbonato di potassa, sale il quale contiene per la medesima quantità di base, una quantità d'acido carbonico doppia di quella che si contiene nel carbonato neutro. Diremo tra poco della preparazione di questo sale, le cui proprietà permettono d'ottenerlo allo stato d'assoluta purezza. S'introduce pertanto una determinata quantità di bicarbonato entro un crogiuolo di platino, e vi si scalda moderatamente, evitando una troppo elevata temperatura che ne cagionerebbe la fusione. Il sale si deacquifica, poi perde una metà dell'acido carbonico, e si muta in carbonato neutro.

§. 415. — Il carbonato di potassa è bianco, ha sapore acre pungente, e quando è secco ha una densità =2,246. Avido d'acqua, l'assorbe dall'aria, facendosi umido alla sua superficie, e quindi liquefacendosi interamente. Il liquido così ottenuto, chiamossi dagli antichi per la sua consistenza oleosa, e pel modo suo di produzione, *olio di tartaro per deliquescenza* (*oleum tartari per deliquium*).

La tendenza del carbonato di potassa a combinarsi con l'acqua si svela altresì dall'elevazione di temperatura che è facile a notarsi in un miscuglio di questo sale secco con acqua.

Puossi ottenere un idrato cristallizzato di carbonato di potassa, facendo una soluzione concentrata di questo sale, a caldo (densità 1,62) versandola in un vaso cilindrico alto e stretto, e lasciandovela raffreddare lentamente: vi si formano cristalli, conformati in tavole romboidali, od in ottaedri romboidali, i quali non si tosto vengono esposti all'aria, si fanno liquidi per assorbimento di nuova acqua. Questi cristalli risultano composti da

Carbonato di potassa .	81,08
Acqua	18,92
	100,00

Ond'è che si debbono considerare come risultanti da 1 equiv. di carbonato di potassa e 2 equiv. d'acqua, la loro formola è perciò KO,CO^2+2HO: scaldati questi cristalli si liquefanno nella loro acqua di cristallizzazione, poi scacciata questa si convertono in carbonato anidro.

La solubilità del carbonato di potassa nell'acqua è grandissima: alla temperatura 0°, 100 parti d'acqua ne sciolgono 83,12 parti: a +20° ne sciolgono 94,06, a +50°, 112,9, a +80°, 134,25 a +100°, 153,66 parti. Una soluzione fatta a +135° contiene per 100 parti d'acqua, 205,11 parti di sale.

Il carbonato di potassa è insolubile nell'alcool assoluto, alquanto solubile nell'alcool debole.

Scaldato a temperatura elevata il carbonato di potassa si strugge, ma non si decompone; a temperatura elevatissima (calore rosso-bianco), ed in contatto del vapore acquoso, si decompone, perde acido carbonico, e si converte in potassa caustica idratata.

Come tutti i carbonati, trattato con un acido si decompone con effervescenza somministrando acido carbonico; fuso con acido silicico, o con altro acido fisso, si salifica, perdendo l'acido carbonico; egual reazione esso presenta quando si fonde con silicati d'ossidi metallici, che esso decompone appropriandosi l'acido silicico, ed isolando gli ossidi; per tal ragione il sale di cui discorriamo non può fondersi in vasi di porcellana o di terra refrattaria, senza che i vasi stessi vengano profondamente guasti, ed esso si renda impuro convertendosi in parte in silicato; per la ragione medesima esso si adopera nel decomporre i silicati che si sottopongono all'analisi, nel fabbricare il vetro ecc.

Quando si pone soluzione di carbonato di potassa in contatto con una sostanza oleosa, questa tuttochè non cangi natura, si emulsiona tuttavia, e si rende per dir così solubile nell'acqua, o per lo meno suscettibile d'essere stemperata uniformemente in questo liquido. Un miscuglio di soluzione di carbonato di potassa e d'olio d'olivo, si mostra come un liquido opaco e bianco come il latte, da cui col riposo più non si separa la materia oleosa. Questo fatto è quello appunto che si avvera quando si sottopone la biancheria sudicia alla lavatura col ranno. L'operazione si rende più facile quando le soccorra l'azione del calore.

Sulle materie animali, quali sono la lana, la seta, assai meno energico si mostra il carbonato di potassa che la potassa caustica; quindi una soluzione allungata di questo sale si può impiegare per togliere le macchie di untume dai pannilani e dalle stoffe di seta, purchè il colore ne sia tale che gli alcali non lo guastino. A caldo il carbonato di potassa opera come corrodente sulle materie azotate e ne scema la forza, meno tuttavia che la potassa caustica.

Il carbonato di potassa decompone i sali metallici, precipitandone gli ossidi allo stato di carbonato, onde la sua applicazione in molte chimiche reazioni.

§. 416. — Il carbonato di potassa che si consuma nelle arti non è il prodotto di veruno dei procedimenti che abbiamo descritti in precedenza. Esso si ricava: 1° dalla lisciviazione delle ceneri delle piante terrestri; 2° dall'incinerazione delle fecce del vino; 3° dall'abbruciamento delle melasse residue dalla fabbricazione dello zucchero di barbabietola; 4° della decomposizione del solfato di potassa mediante il carbone ed il carbonato di calce. Di queste fabbricazioni terremo discorso in altri luoghi. Gioverà tuttavia fin d'ora avvertire che il carbonato di potassa del commercio è un prodotto assai impuro, e che ben sovente non potrebbe impiegarsi negli usi tecnici se prima non si sottoponesse a purificazione. A tal fine si mescolano insieme pesi eguali di carbonato di potassa e d'acqua fredda: si lascia a sè il miscuglio per più giorni, rimestandolo di quando in quando: si ottiene per tal guisa una soluzione concentratissima di carbonato di potassa, ed una posatura costituita dalla maggior parte dei sali stranieri, i quali sono meno solubili che il carbonato di potassa. La soluzione si decanta e si separa dalla materia non sciolta, poi si introduce in un vaso di ferro o d'argento e si evapora rapidamente finchè si scorgano formarsi in essa piccoli cristalli; togliesi allora il vaso dal fuoco, e si abbandona al raffreddamento, con che una gran parte del carbonato di potassa vi cristallizza: giova durante la cristallizzazione agitare continuamente il liquido affinchè i cristalli riescano minuti e non ritengano dell'acqua madre in seno a cui si depongono. Si separa dall'acqua madre per decantazione il sale depostosi, il quale si lava rapidamente con una soluzione satura e fredda di carbonato di potassa puro, e quindi si serba all'uopo.

§. 417. — Il carbonato di potassa risulta composto in 100 parti da

Potassa	68,17
Acido carbonico . .	31,83
	100,00

Se partendo da questi dati noi cerchiamo quanto d'acido carbonico sia necessario combinare con 1 equiv. di potassa =589 per costituirlo in carbonato, troviamo richiedersene un peso =275 ossia 1 eq. In questo sale adunque l'acido e la base stanno tra loro nella ragione semplice dei loro equiv., onde esso si colloca nel novero dei sali neutri, malgrado che le sue reazioni sulle carte reagenti sieno manifestamente alcaline.

Quando in una soluzione di carbonato di potassa colorata in azzurro con alquanta tintura di tornasole si versa a poco a poco acido solforico osservasi conservarsi la tinta azzurra per un certo tempo inalterata, fino a che 1|2 del carbonato siasi decomposta e convertita in solfato. L'acido carbonico non si svolge dal liquido durante questo primo periodo dell'operazione, ma si combina col carbonato di potassa non ancora decomposto, costituendolo in bicarbonato: a questo punto se si aggiunge ancora nuovo acido solforico, si determina una viva effervescenza, ed il colore del liquido si muta in rosso vinoso. Questa mutazione non vuole essere presa come indizio di saturazione, ma si deve attribuire all'acido carbonico che si pone in libertà. Infatti bagnando un bastoncino di vetro nella soluzione tinta in rosso vinoso, e toccandone un foglio di carta colorata col tornasole, si produce su questo una macchia rossa, la quale scompare per poco che si lasci la carta esposta all'aria, e ciò per disperdimento dell'acido carbonico che la cagionava. Continuando l'addizione dell'acido, si giunge finalmente a perfetta saturazione della potassa, ed allora il liquido si tinge in quel rosso vivo che suolsi produrre dagli acidi energici quale è l'acido solforico. Quando questo fenomeno si manifesta, se si immerga ancora un bastoncino di vetro nel liquido, e con esso si tocchi la carta tinta col tornasole, si otterrà una macchia rossa, la quale sarà più viva che quella ottenuta precedentemente, e si conserverà a malgrado della lunga esposizione all'aria.

Eseguendo l'esperienza sovra descritta sopra una quantità determinata di carbonato di potassa, e tenendo esatto conto dell'acido

impiegato, si trova tra quella e questo la giusta relazione che è tra l'equiv. del carbonato di potassa =864 e l'equiv. dell'acido solforico 500; infatti 864 parti di carbonato di potassa rappresentano esattamente 589 di potassa caustica-anidra, che si saturano da 500 d'acido solforico.

Sovra questi fatti è fondato il procedimento alcalimetrico il più generalmente conosciuto e praticato col quale si determina il valore commerciale o titolo di un carbonato di potassa, o la ricchezza di una soluzione di questo sale: il quale si eseguisce nella stessa guisa che il saggio delle soluzioni di potassa. L'acido di prova è il solforico, a tal grado di diluzione che se ne richieggono 50 cent. cubici per saturare interamente gr. 4,808 di potassa supposta assolutamente pura ed anidra. Si riempie dell'acido indicato una bomboletta in tutto identica a quella che fu già da noi descritta (§. 391) e la cui capacità è di 50 cent. cubici divisi in 100 parti: poi prendesi un volume determinato di soluzione di carbonato di potassa, per cagion d'esempio 10 cent. cubici, ed introdottili in un vaso opportuno si colorano con alquanta tintura di tornasole e si procede alla saturazione. La quantità d'acido solforico impiegata darà la quantità di potassa che trovasi nella soluzione di carbonato di potassa su cui si opera. Ogni cent. cubico d'acido di prova contiene 1|10 di gramma ossia 1 decigr. d'acido solforico monoidratato e rappresenta gr. 0,096 di potassa.

Dalla conoscenza della quantità di questa base rinvenuta in una determinata quantità di soluzione alcalina, si deduce facilmente a qual peso di carbonato di potassa essa corrisponde, essendo che 589 di potassa caustica-anidra rappresentano 864 di carbonato di potassa puro.

Si potrà altresì procedere alla determinazione del carbonato di potassa in una soluzione, col mezzo dell'acido cloridrico e del marmo, operando come abbiamo descritto parlando della potassa caustica e della determinazione della ricchezza delle sue soluzioni (§. 392). Le indicazioni di questo saggio daranno il contenuto in potassa pura, che si convertirà in carbonato di potassa col calcolo, partendo come dicemmo, dalla base che 589 di potassa rappresentano 864 di carbonato (1).

(1) Sull'argomento dell'alcalimetria ritorneremo altra volta, quando avremo descritti i procedimenti di fabbricazione in grande dei carbonati di potassa e di soda.

Il carbonato di potassa ha molti usi nelle arti dei quali discorreremo a suo tempo.

Bicarbonato di potassa, $KO,2CO^2+HO.=1364$.

§. 418. — La preparazione del bicarbonato di potassa consiste nel far passare una corrente d'acido carbonico entro una soluzione di carbonato di potassa. Si scioglie 1 parte di questo sale in 4 o 5 parti d'acqua distillata, si introduce la soluzione, filtrata se è d'uopo, in una bottiglia a due colli, ed entro di essa si fa gorgogliare l'acido carbonico dapprima accuratamente lavato. L'acido carbonico è assai prontamente assorbito. Talvolta in sul principio il liquido si intorbida, e fornisce un precipitato fioccoso il quale è costituito da silice od allumina. In tal caso è mestieri sospendere l'operazione, filtrare il liquido, e sottoporlo quindi nuovamente alla corrente d'acido carbonico. Ben tosto si formano in seno ad esso numerosi e piccoli cristalli di bicarbonato di potassa, i quali si precipitano (1). Cessato l'assorbimento dell'acido carbonico si separano i cristalli, i quali si lavano con acqua fredda affine di separarne quel tanto d'acqua madre che loro rimane aderente, quindi si asciugano sopra carta.

Nelle officine nelle quali si sottopongono materie zuccherine alla fermentazione, nelle quali perciò si sviluppa, come prodotto di questa, abbondante acido carbonico, giova collocare, in vicinanzi dei vasi che contengono le materie fermentanti, recipienti larghi e di poca altezza ripieni di soluzione di carbonato di potassa: l'assorbimento dell'acido carbonico vi ingenera bicarbonato di potassa che vi cristallizza.

Il sale che si ottiene dalla calcinazione del cremore di tartaro in vasi chiusi, che è un misto di carbonato di potassa e carbone, inumidito leggermente con acqua, assorbe esso pure avidamente l'acido carbonico: si può adunque preparare bicarbonato di potassa adoperando il succennato sale, introducendolo in un recipiente

(1) Il tubo che porta l'acido carbonico deve avere un diametro considerevole, perchè i cristalli di bicarbonato che vi si formano non vengano ad otturarlo.

in cui si conduce una corrente d'acido carbonico: l'assorbimento, favorito dalla porosità del carbone, procede rapido e con isvolgimento di calore che obbliga a raffreddare il recipiente che contiene il sale, tenendolo immerso nell' acqua fredda. Cessato l' assorbimento si estrae la materia dal vaso in cui si fece la saturazione, e si liscivia con acqua a +50°, la quale filtrata lascia deporsi il bicarbonato. L'acqua madre abbandonata all'evaporazione fornisce nuovi cristalli.

§. 419. — Il bicarbonato di potassa ha sapore alcalino, non caustico: ha reazione debolmente alcalina sopra le carte reagenti. È poco solubile nell'acqua fredda (1 parte di sale in 4 parti d'acqua) è pochissimo solubile nell'alcool, il quale tuttochè portato alla bollizione non ne scioglie che 1|1200 del suo peso.

Esposto all' aria non si altera punto. Esso è composto in 100 parti da

Potassa	47,07
Acido carbonico . .	43,94
Acqua	8,99
	100,00

la sua formola è $KO,2CO^2+HO$; esso è perciò costituito da 1 eq. di potassa combinato con 2 eq. d'acido carbonico, ed 1 eq. d'acqua; e tale si conserva quando la sua temperatura stia al disotto di +100°: a +70° esso comincia ad alterarsi, ancorchè sciolto nell'acqua e fornisce acido carbonico; una bollizione alquanto protratta lo converte in sesquicarbonato scacciando 1|4 dell' acido carbonico, quindi in carbonato neutro facendogliene perdere 1|2. Sottoposto a calore rosso nascente esso perde tutta la sua acqua di cristallizzazione, e la metà dell'acido carbonico e si converte in carbonato neutro.

Una soluzione di bicarbonato di potassa che si faccia bollire in un vaso di ferro anche pulitissimo, si rende impura per formazione di carbonato di protossido di ferro. Questa reazione è accompagnata da svolgimento d'idrogeno; l'acido carbonico che si separa dal sale è in questo caso capace di determinare l'ossidazione del ferro mediante la decomposizione dell'acqua, come il farebbe un acido gagliardo; esso si combina col protossido di ferro generando un carbonato che si unisce col carbonato di potassa, onde emerge un doppio sale.

Il bicarbonato di potassa sciolto nell'acqua non precipita molte basi, le quali sarebbero precipitate dal carbonato neutro, quali sono la calce, la magnesia, delle quali i bicarbonati sono solubili nell'acqua.

Sesquicarbonato di potassa, $2KO,3CO^2$=2003.

§. **419** *bis.* — Si può ottenere raffreddando una soluzione fatta a +60°, di 1 equiv. di carbonato neutro, ed 1 equiv. di bicarbonato di potassa. È sale che solo menzioniamo, perciocchè si forma quando si sottopone alla bollizione una soluzione di bicarbonato di potassa.

Potassa ed acido solforico.

§. **420**. — L'acido solforico si combina direttamente colla potassa caustica; se l'acido è concentrato, e la potassa idratata, ma allo stato solido, la combinazione si effettua con tale sviluppamento di calore che una parte dell'acido solforico si evapora, e la potassa si fa incandescente. Nè è meraviglia che la cosa succeda così, essendo i due corpi che si combinano, l'uno l'acido il più potente, l'altro la più energica tra le basi.

Due sali possono risultare dalla combinazione della potassa con l'acido solforico, l'uno il solfato neutro KO,SO^3 che si compone da 1 equiv. d'acido ed 1 di base; l'altro il bisolfato $KO,2SO^3$ in cui 1 eq. di base è combinato con 2 equiv. d'acido.

Solfato neutro di potassa KO,SO^3=1089

§. **421**. — Si prepara saturando con acido solforico allungato il carbonato di potassa, evaporando la soluzione ed abbandonandola al raffreddamento.

Si ottiene questo sale in alcune officine di prodotti chimici, nelle quali si decompone il nitrato di potassa per ricavarne acido nitrico (§. 114). Se ne prepara eziandio assai gran copia là dove si lavorano le ceneri dei Vareck.

Il solfato neutro di potassa cristallizza in prismi obbliqui a quattro facce, od in doppie piramidi a 6 facce. I cristalli sono anidri, duri, compatti, hanno la densità di 2,662; scaldati decrepitano, si fondono a molto elevata temperatura, e danno un liquido che col raffreddamento si solidifica e si riduce da sè in minuta polvere. È questo sale solubile nell'acqua, ma più a caldo che a freddo. Alla temperatura di 0°, 100 parti d'acqua ne sciolgono 8,36, e per ogni grado di cui s'accresce la temperatura, ne sciolgono parti 0,1741 in più. Esso è insolubile nell'alcool.

Gli usi del solfato di potassa sono molti: lo si adopera nella fabbricazione dell'allume di potassa, nella fabbricazione del nitro, nella preparazione del vetro; convenientemente trattato si converte in carbonato di potassa. Scaldato fortemente con carbone od in una corrente d'idrogeno, esso si riduce, perde tutto il suo ossigeno e si converte in monosolfuro di potassio. (Vedi §. 396).

In 100 parti questo sale si compone da

Acido solforico . . .	45,91
Potassa	54,09
	100,00

Bisolfato di potassa $KO,2SO^3,HO=1701,5$.

§. **422.** — Quando a 2 parti di solfato neutro di potassa si aggiunge 1 parte d'acido solforico monoidratato, e si scalda il miscuglio in crogiuolo di platino finchè a rosso nascente più non si svolgano vapori d'acido solforico, e la massa sia in fusione tranquilla, si ottiene il bisolfato di potassa, sale la cui formola $KO, 2SO^3+HO$, indica che in esso, per 1 equiv. di potassa si trovano 2 equiv. di acido solforico ed 1 equiv. d'acqua. La massa salina può sciogliersi nell'acqua, ed ottenersi quindi per raffreddamento in cristalli prismatici.

È un sale di sapore acido pungente; entra in fusione a temperatura non molto elevata, poi crescendo la forza del calore si decompone, perdendo la metà del suo acido e l'acqua, e convertendosi in solfato neutro. È solubile assai nell'acqua, la quale a freddo ne scioglie 1\|2 del suo peso, ed alla bollizione ne scioglie il doppio. L'alcool aggiunto alla sua soluzione nell'acqua lo decompone, precipitando solfato neutro.

Il bisolfato di potassa, sembra capace di combinarsi col solfato neutro della medesima base, onde risultano solfati di composizione variabile, tutti meno acidi del bisolfato.

Il bisolfato di potassa si ottiene nelle officine quando si prepara l'acido nitrico nelle storte di vetro, quando cioè a decomporre il nitrato di potassa si impiega d'acido solforico una quantità doppia di quella che è necessaria per saturare la potassa (vedi §. 113).

Il bisolfato di potassa calcinato insieme con carbone, si decompone prendendo il suo ossigeno, e dando per residuo del bisolfuro di potassio.

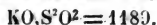
Potassa ed acido solforoso.

§. **423**. — La potassa idratata assorbe prontamente l'acido solforoso, e si converte in solfito. Alla potassa caustica si può con vantaggio sostituire il carbonato, facendone una soluzione, e dirigendo per entro ad essa una corrente d'acido solforoso. Questo decompone il carbonato e gli si sostituisce combinandosi colla potassa. In sul primo reagire non osservasi sviluppamento d'acido carbonico, perciocchè quel tanto di esso che fu già discacciato dall'acido solforoso si unisce con carbonato non ancora decomposto, e lo converte in bicarbonato. Procedendo oltre nella reazione questo si decompone a sua volta, e si muta esso pure in solfito.

Due solfiti si conoscono, il neutro KO,SO^2, ed il bisolfito $KO,2SO^2$: il primo si forma quando si fa passare acido solforoso in una soluzione di potassa caustica fino a perfetta saturazione. Continuando la corrente d'acido solforoso finchè nulla più non ne venga assorbito, si ottiene il secondo sale o bisolfito.

Questi due sali hanno ambidue la proprietà, comune d'altronde a tutti i solfiti, di svolgere acido solforoso, quando si decompongono con un acido: il bisolfito perde acido solforoso anche colla sola libera esposizione all'aria; esso esercita una manifesta azione decolorante identica a quella dell'acido solforoso libero, a cui perciò potrebbesi sostituire.

Ambidue i sali trattati con cloro o con acqua regia, si convertono in solfato di potassa: il bisolfito genera inoltre acido solforico libero.

Potassa ed acido iposolforoso. Iposolfito di potassa.
$KO,S^2O^2=1189$.

§. **424**. Discorrendo degli acidi del solfo, non abbiamo tenuta parola dell'acido iposolforoso, perciocchè questo composto non ha utilità veruna se non quando è in combinazione con una base: che anzi esso non si conosce allo stato di libertà; e quando si tenta di decomporre un iposolfito con un acido più potente, immediatamente l'acido ipofolforoso si decompone, e si risolve in acido solforoso ed in solfo. Perciò una soluzione d'un iposolfito, si intorbida quando venga ad essere mescolata con acido solforico, cloridrico, ecc.

L'analisi degli iposolfiti ha fatto conoscere che l'acido iposolforoso risulta dalla combinazione di 1 equiv. d'acido solforoso $SO^2=400$ con 1 equiv. di solfo, $S=200$. Che inoltre l'equiv. di questo acido, ossia la quantità di esso che si combina con un equiv. di base per costituire un sale neutro, è appunto quella che è indicata dalla formola $S^2O^2,=600$. Onde si vede che in un equivalente di un iposolfito neutro, v'ha doppia quantità di solfo in paragone di quanto se ne contiene in 1 equiv. di un solfito.

§. **425**. — Molti metodi possono seguirsi per preparare l'iposolfito di potassa. Il migliore consiste nel far reagire in vaso chiuso ed a temperatura $+35^0$ o $+40^0$ una soluzione di solfito di potassa con solfo in eccedenza, finchè nulla più non si disciolga di questo corpo. Se nella soluzione di solfito si contenesse bisolfito, lo sciogliersi del solfo sarebbe accompagnato da svolgimento d'acido solforoso, il che non recherebbe tuttavia inconveniente di sorta. Si

filtra il liquido, e si fa lentamente evaporare, con che si ottiene il sale cristallizzato.

Si forma iposolfito di potassa ogni qual volta si fa bollire una soluzione di questa base con solfo in eccedenza; in tal caso tuttavia si ottiene una mescolanza di un polisolfuro e di iposolfito.

Nella preparazione dell'iposolfito di potassa che abbiamo descritta, ogni equivalente di solfito neutro si impadronisce di 1 equiv. di solfo, e si muta in iposolfito.

Potassa ed acido nitrico.
Nitrato di potassa $KO,AzO^5 = 1264$.

§. 426. — Il nitrato di potassa, comunemente chiamato *sal-nitro*, o semplicemente *nitro*, fu conosciuto in tempi assai da noi remoti, siccome un prodotto naturale di alcuni terreni dell'Egitto e dell'India.

Molte sono le regioni nelle quali il suolo si copre spontaneamente di efflorescenza salina, e fornisce colla lisciviazione il nitrato di potassa. Si citano specialmente alcune caverne in Alemagna presso Homburgo, in Apulia, sul mare Adriatico, in Francia, nelle Indie occidentali, a Ceylan, nell'America del Nord, nella Spagna (Aragona), in Ungheria, in Sicilia, ecc. nelle quali spontaneamente si genera il nitrato di potassa, che si ricava raschiando la terra a poca profondità, e lisciviando la materia distaccata. Egli è in tal guisa che si estrae il *nitro greggio delle Indie* che si trova in commercio in grossi cristalli ancora impuri.

La generazione del nitrato di potassa e d'altri nitrati è un fenomeno che noi osserviamo tuttodì nei luoghi umidi, ed esposti particolarmente alle emanazioni provenienti da sostanze animali in putrefazione. Le pareti delle case vecchie ed umide, delle stalle, i muri dei cessi, e di altri depositi di sostanze organiche lentamente corrompentisi, si coprono di efflorescenze a guisa di barbe lunghe e bianche, nelle quali rinveniamo l'acido nitrico combinato con varie basi, potassa, calce, ecc. La presenza dei nitrati nelle pareti delle nostre abitazioni ci spiega come quantità apprezzabili di essi si rin-

vengono nelle acque dei pozzi, ai quali facilmente si portano le acque che si infiltrano pel suolo, togliendone le materie solubili.

Egli è dalle terre nitrifere, dai ruderi delle vecchie e rovinate abitazioni, dalle raschiature dei muri fradicii che si estrae il nitrato di potassa, per via di operazioni ripetute, le quali fanno di questa fabbricazione una delle più belle applicazioni della chimica. L' arte inoltre impaziente di starsene circoscritta entro gli angusti limiti che le sarebbero prescritti dalla naturale produzione dei nitrati, giunse ad imitare con opportuni procedimenti ciò che spontaneo succede nelle caverne nitrifere, e nelle umide abitazioni; le nitriere artificiali, delle quali diremo a suo tempo, hanno accresciuto notevolmente la produzione di questo sale.

Da parecchi anni la preparazione del nitro venne ad acquistare maggiore estensione per l'introduzione in Europa del nitrato di soda del Perù e delle Indie; questo sale con opportune reazioni di doppia scomposizione, si converte facilmente in nitrato di potassa.

L'estrazione del nitro dalle terre naturalmente nitrifere o dalle nitriere artificiali, la fabbricazione del nitrato di potassa col mezzo del nitrato di soda, e la purificazione e raffinazione del nitrato di potassa, sono altrettante industrie, delle quali discorreremo più tardi.

§. 427. — Quanto alla genesi del nitrato di potassa e dei nitrati in generale, giova richiamare alla memoria ciò che abbiamo detto altra volta (§. 124): essere l'elettricità capace di determinare la combinazione dell'ossigeno coll'azoto, specialmente quando i due gas si trovano in presenza dell'acqua in vapori. L'esperienza ha fatto vedere che la pioggia che cade specialmente da nubi temporalesche, contiene nitrato d'ammoniaca; i quali fatti verrebbero a dar ragione dell'abbondante formazione dei nitrati nella maggior parte dei terreni nitriferi, situati appunto in regioni nelle quali violentissime sono le commozioni atmosferiche per squilibrata elettricità. Ma un'altra ragione della nitrificazione debbe ravvisarsi nella natura stessa dei terreni o delle terre, nelle quali la natura o l'arte ingenerano i nitrati. È cosa osservata che i terreni compatti e cristallizzati non si nitrificano, ma si quelli che si distinguono per una manifesta porosità. La nitrificazione d'altronde, anche in questi non procede mai molto innanzi nella loro massa, ma si arresta a poca distanza dalla superficie. L'osservazione ha pure dimostrato che quei terreni che si nitrificano più agevolmente, sono pur quelli i quali

contengono residui di materie animali, o che si trovano in vicinanza di corpi, dai quali si produce ammoniaca. L'azione condensante che si esercita dai corpi porosi e che favorisce le loro mutue reazioni, sembra in questo caso determinare la combinazione dell'ossigeno coi componenti dell'ammoniaca, onde si deve ingenerare acqua ed acido nitrico.

La pratica è d'altronde venuta a confermare questo modo di spiegare la nitrificazione, essendochè quelle terre nelle quali si vuole produrre nitro, debbono essere permeabili all'aria, ed inoltre più facilmente si arricchiscono di nitrati, quando si bagnano con orina putrefatta, o con altri liquidi contenenti materie organiche, le quali col loro decomporsi forniscono ammoniaca.

§. **428**. — Il nitrato di potassa quale s'incontra in commercio non è puro come si richiede per uso dei laboratorii chimici, e per alcuni usi tecnici. Egli è perciò bene spesso necessario sottoporlo ad operazioni di raffinamento delle quali si dirà a suo tempo.

Nei laboratorii usasi sciogliere 7 parti di sale in 10 parti d'acqua distillata e calda: la soluzione si sottopone a rapido raffreddamento, e contemporaneamente si agita; con che il nitrato di potassa si separa sotto forma di una posatura di minuti cristallini. I sali stranieri rimangono nelle acque madri.

La composizione di questo sale risulta da 1 eq. di potassa KO,=589 ed 1 equiv. d'acido nitrico AzO^5=675: la sua formola perciò sarà KO,AzO^5.

In 100 parti esso contiene:

Potassa	46,59
Acido nitrico . . .	53,41
	100,00

§. **429**. — Il nitrato di potassa è affatto neutro, ha sapore acre amaro, e produce nella bocca una sensazione particolare di freddo. Esso è solubile assai nell'acqua, e la sua solubilità cresce col crescere della temperatura. 100 parti d'acqua a 0° sciolgono 13,32 di sale, a +18° ne sciolgono 29; a +45 74,60 ed a +97 236; a +115° 100 parti d'acqua sciolgono 335 parti di sale. Per questa ragione una soluzione satura di questo sale, preparata a caldo, col

raffreddamento ne abbandona la più gran parte, la quale si conforma in cristalli.

La cristallizzazione del nitrato di potassa, presenta alcuni fenomeni che giova qui rammentare. Quando questo sale si separa in seno a soluzione di piccol volume, esso si conforma in prismi irregolari e striati nella loro lunghezza: se la quantità della soluzione è grande assai, per modo che il raffreddamento riesca lentissimo, i suoi cristalli prendono la forma di prismi a 6 facce, delle quali due più ampie e terminate da due facce inclinate l'una sull'altra.

I cristalli alquanto voluminosi di nitrato di potassa, hanno nel centro loro un canaletto, in cui si contiene una più o meno grande proporzione dell'acqua madre in seno a cui si deposero: l'ampiezza del suddetto canaletto è tanto più ragguardevole, quanto maggiore è il volume dei cristalli, e scompare nei cristalli minuti: il che dà ragione della purificazione di questo sale quale l'abbiamo superiormente descritta. I cristalli prismatici, scaldati moderatamente si rompono, e scoppiettano leggermente. Talvolta il nitrato di potassa cristallizza in romboedri, specialmente quando si evapora una piccola quantità di soluzione; questa forma sembra in certo modo forzata; i cristalli romboedrici rigati con un corpo duro, o messi in una soluzione in contatto con cristalli prismatici, si risolvono in un aggregato di piccoli cristallini prismatici essi pure.

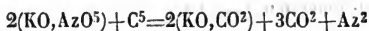
Tanto i cristalli prismatici quanto i romboedrici, sono privi d'acqua di cristallizzazione. I prismatici, come fu detto, hanno nell'interno della loro massa piccoli canaletti, nei quali sta rinchiusa alquant'acqua madre; d'onde viene che quando essi si triturano, per quanto secchi essi appariscano, danno sempre una polvere umida che facilmente si agglomera.

Nell'alcool il sale di cui discorriamo è insolubile: se si aggiunge alcool ad una soluzione di nitrato di potassa nell'acqua, se ne precipita immediatamente il sale in forma di cristallini minuti.

Il nitrato di potassa è inalterabile all'aria; a temperatura poco lontana dal calore rosso, si fonde senza decomporsi; a più elevata temperatura esso fornisce abbondante gas ossigeno, e dà per residuo un sale chiamato nitrito di potassa. In questa decomposizione il sale perde 1|3 dell'ossigeno che esso contiene: nel nuovo sale 1 equiv. di potassa $KO=589$, è combinato con 1 equivalente d'acido nitroso $AzO^3=475$; la sua formola è perciò KO,AzO^3. La decompo-

sizione del nitrato di potassa per via del calore vuole essere fatta in un crogiuolo d'argento o di ferro. I crogiuoli di terra o di porcellana, e quelli di platino verrebbero prontamente alterati.

§. **430.**—La facilità colla quale il nitrato di potassa si decompone per l'azione del calore, ci spiega il perchè questo corpo si annoveri fra i più gagliardi comburenti. Quando infatti il nitrato di potassa si mesce con carbone in polvere o con solfo o con fosforo, ed il miscuglio si scalda convenientemente, tosto ha luogo una decomposizione, la quale è accompagnata da produzione di calore intensissimo. 3 parti di nitro ed 1 parte di carbone mescolate insieme intimamente, danno una polvere, la quale toccata con un ferro rovente o con un carbone acceso, arde vivamente; la combustione determinata in un punto rapidamente invade la massa intera: essa è accompagnata da sprigionamento d'acido carbonico ed azoto; la potassa si rinviene quindi mutata in carbonato di potassa. La reazione si esprime con la formola

$$2(KO,AzO^5)+C^5=2(KO,CO^2)+3CO^2+Az^2$$

Si comprende facilmente che se la quantità del carbonio fosse eccedente la misura segnata dalla formola, insieme all'acido carbonico si produrrebbe altresì ossido di carbonio.

Quando a vece del carbone si mesce del solfo al nitrato di potassa, e si brucia questa mescolanza, si ottiene per residuo del solfato di potassa; v'ha produzione in questo caso di biossido d'azoto che si sprigiona, il che è indicato dalla formola

$$KO,AzO^5+S=KO,SO^3+AzO^2.$$

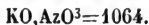
Col fosforo la combustione è vivissima, ed ha per risultamento la formazione di fosfato di potassa. Se si mescono in un piccolo involto di carta 1 gr. di nitro polverizzato sottilmente, e 25 centigr. di fosforo, e chiuso l'involto e collocato su d'un corpo duro, vi si batte sopra con un martello, ha luogo una violenta esplosione; l'azoto si sprigiona, e si produce fosfato di potassa. Questa esperienza vuole essere fatta con riguardo, perchè l'operatore non venga ferito dalle scintille di fosforo acceso qua e là lanciate. Questa stessa reazione spiega come con un misto di fosforo e nitro si faccia una pasta, la quale per semplice fregamento si accende, quale è quella dei solfanelli a fregamento, dei quali si dirà a suo tempo.

Opera il nitrato di potassa come un potente ossidante anche su parecchi metalli, dei quali taluno si ossida, tal altro si acidifica. Scaldando un miscuglio di nitrato di potassa e limatura di rame, si ottiene ossido di rame; sostituendo l'antimonio al rame metallico, si ha per prodotto l'antimoniato di potassa.

Quando si mesca con nitrato di potassa un solfuro metallico, ed il miscuglio si porti a temperatura elevata, se le proporzioni dei due corpi reagenti sono convenienti, si ossideranno ambidue i componenti del solfuro, onde emergerà solfato di potassa, e od un ossido od un solfato d'ossido del metallo che era combinato col solfo.

Delle reazioni sovraccennate ci varremo a suo tempo nella spiegazioni dei fenomeni che avvengono nella combustione delle composizioni piriche, e specialmente della polvere da guerra.

Il nitrato di potassa trattato con acido solforico monoidratato, si decompone e fornisce solfato di potassa ed acido nitrico, il quale specialmente sotto l'influenza del calore si svolge. Su questo fatto si fonda la preparazione dell'acido nitrico di cui abbiamo parlato a suo tempo.

Potassa ed acido nitroso. Nitrito di potassa.
$KO,AzO^3=1064$.

§. **431.** — Fuso a temperatura elevata il nitrato di potassa perde come dicemmo 2|6 dell'ossigeno che esso contiene, e si converte in nitrito. Per ottenere puro questo sale così preparato, fa d'uopo ridiscioglierlo nell'acqua e lasciare a lento raffreddamento la soluzione: se v'ha ancora nitrato non decomposto, cristallizzerà il primo; nel liquido superstite una ulteriore evaporazione e successivo raffreddamento, determineranno la separazione dei cristalli di nitrito di potassa.

Questo sale si forma, come dicemmo nella preparazione del flusso bianco, quando cioè si fanno reagire a caldo parti eguali di nitrato e di bitartrato di potassa.

Il nitrito di potassa è deliquescente e non ha azione di sorta sulle carte reagenti. Esso ha la proprietà di precipitare dalle soluzioni dei sali d' argento un sale insolubile, il nitrito d' argento. Decomposto

per mezzo di un acido gagliardo, esso fornisce acido nitroso sotto forma di vapori rossi ranciati: se il sale è sciolto in molt'acqua la decomposizione è accompagnata da sprigionamento di biossido di azoto: l'acido nitroso infatti si decompone in contatto coll'acqua in acido nitrico e biossido d'azoto. (*vedi* §. 128).

Potassa ed acido fosforico.

§. **432.** — Si combinano la potassa e l'acido fosforico in diverse proporzioni, onde risultano più fosfati l'uno dall'altro distinti.

Nelle ceneri delle piante si trova un sale di potassa che risulta da 2 equiv. di potassa ed 1 equiv. d'acido fosforico. È un sale bianco, il quale è molto solubile nell'acqua e facilmente assorbe l'umidità dall'aria e si fa deliquescente: esso cristallizza difficilmente, si scioglie facilmente nell'alcool, per l'azione del calore si fonde in un vetro trasparente. Esso risulta da 2 equiv. di potassa $2(KO)=1178$ ed 1 equiv. d'acido fosforico $(PhO^5)=900$. Si conoscono altri fosfati; il bifosfato (KO,PhO^5) ed il sotto fosfato $(KO)^3PhO^5$.

Potassa ed acido Ipocloroso.
Ipoclorito di potassa $KO,ClO=1132$.

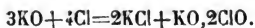
§. **433.** — Se si fa passare attraverso ad una soluzione debole di potassa caustica una corrente di gas cloro fino a perfetta saturazione, si ottiene un liquido in cui si contengono due composti differenti, uno è il cloruro di potassio, l'altro è la combinazione di un acido ossigenato del cloro colla potassa, e che chiamasi *ipoclorito di potassa.* La composizione dell'acido ipocloroso che sta unito in questo sale colla potassa, è rappresentata da 1 equiv. di cloro=443, e da 1 equiv. di ossigeno=100, la sua formola è per conseguenza ClO, il suo equivalente=543; esso satura 1 equiv. di potassa=589. Come si formi questo sale è facile a comprendersi, ammettendo che 2 equiv. di cloro reagiscano con 2 equiv. di potassa: di questi uno è decomposto, per sostituzione di cloro al suo ossigeno, onde emergono

1 equiv. di cloruro di potassio, ed 1 equiv. di ossigeno: questo incontrandosi con cloro libero, vi si combina e lo converte in acido ipocloroso, il quale satura quell'equiv. di potassa che non fu decomposto, e lo converte in ipoclorito. La reazione si esprimerà dalla seguente formola

$$2KO+2Cl=KCl+KO,ClO.$$

Nel liquido adunque si contengono dopo la saturazione avvenuta 2 equiv. di cloro e gli elementi di 2 equiv. di potassa; onde è che per lungo tempo si credette che esso contenesse un composto di cloro e di potassa, a cui si dava il nome di *Cloruro di potassa*. La conversione totale della potassa in cloruro ed ipoclorito, si riconosce facilmente al sensibile odore di cloro che essa tramanda, ed alla proprietà che essa acquistò di reagire sulla carta di tornasole arrossata dagli acidi, dapprima colorandola in azzurro, quindi scolorandola compiutamente.

§. 434. — La soluzione d'ipoclorito di potassa è incolora. Talvolta avviene tuttavia che essa riesca colorata in giallo, il che dipende da una soprasaturazione operata dal cloro adoperato in eccedenza: in tal caso essa contiene un sale in cui per 1 equiv. di potassa si trovano 2 equiv. d'acido ipocloroso, la cui formola è $KO,2ClO$, e che chiamasi biipoclorito di potassa. Esso risulta dall'azione di 4 equiv. di cloro e 3 equiv. di potassa, dai quali emergono 2 equiv. di cloruro di potassio ed 1 equiv. di biipoclorito di potassa. La reazione in tal caso si esprime dalla formola seguente:

$$3KO+4Cl=2KCl+KO,2ClO.$$

L'ipoclorito di potassa si prepara in grande per lo più saturando con cloro una soluzione di carbonato di potassa.

La prima azione del cloro sopra di questo sale consiste nel determinare la separazione dell'acido carbonico da una parte di esso; l'acido discacciato si unisce a carbonato di potassa non decomposto, onde nasce bicarbonato. La parte di potassa privata in tal guisa di acido carbonico subisce la modificazione sopra descritta per cui si forma cloruro ed ipoclorito.

Col continuare la corrente del cloro, anche il bicarbonato si decompone in guisa che l'acido carbonico si trova discacciato, e la potassa che era con esso combinata, a sua volta si cangia in cloruro

ed ipoclorito. In questo caso dovendosi eccedere nel cloro, ottiensi per risultamento 2 equiv. di cloruro ed 1 equiv. di biipoclorito.

L' ipoclorito di potassa misto con cloruro, si può altresì ottenere per doppia decomposizione, col mezzo cioè dell'ipoclorito di calce misto a cloruro, e del carbonato di potassa.

§. **435**. — L'ipoclorito di potassa sciolto nell'acqua è un preparato che da lungo tempo si conosce sotto il nome d'*acqua di Javelle*, e che s'impiega come decolorante e disinfettante.

Come tutti gli ipocloriti, così quello di potassa opera come un potente mezzo di distruzione tanto dei colori vegetali, quanto dei miasmi e pei prodotti della putrefazione delle materie organiche. Le sperienze di Gaylussac hanno dimostrato che gli ipocloriti esercitano la loro azione non solo pel cloro del loro acido, ma altresì per l'ossigeno che con esso vi si trova combinato. L'acido ipocloroso, anche unito colle basi potenti è instabile, facilmente se ne separa, ed opera come se fosse un miscuglio di cloro ed ossigeno.

§. **436**. — L'azione decolorante dell'ipoclorito di potassa è tanto più energica, quanto più compiuta riuscí la saturazione col mezzo del cloro.

La determinazione del grado clorometrico di una soluzione di ipoclorito di potassa, si fa misurando esattamente il volume che si richiede di essa soluzione per iscolorare un volume determinato di soluzione d'acido arsenioso, tinto in azzurro col mezzo di un poco di soluzione di indaco nell'acido solforico.

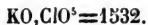
Già abbiamo detto a suo tempo (§. 266), come si prepari la soluzione d'acido arsenioso, disciogliendo cioè gr. 4,401 di questo acido in sufficiente quantità d'acido cloridrico, e diluendo il liquido con tant'acqua che basti per portarne il volume ad 1 litro. Una soluzione così preparata, colorata con poche goccie d'indaco, si decolora da un volume pari al suo di soluzione di cloro titolata, la quale cioè contenga un volume eguale al suo di cloro gasoso sciolto. Si prendono pertanto 10 cent. cubici di soluzione titolata d'acido arsenioso, si versano in un bicchiere di vetro e vi si instillano due o tre gocce di soluzione d'indaco nell'acido solforico. Poi si riempisce di soluzione di ipoclorito di potassa una bomboletta graduata, della capacità di 100 cent. cubici e con essa si versa la soluzione medesima a poco a poco entro la soluzione d'acido arsenioso, finchè la tinta azzurra di questa scompaia. La concentrazione del liquido ver-

sato, ossia la sua ricchezza in cloro, ossia finalmente il suo potere decolorante, sarà in ragione inversa della quantità di esso che sarà stata necessaria per produrre il decoloramento. Se per decolorare i 10 cent. cubici di soluzione d'acido arsenioso si richieggono 10 cent. cubici di soluzione di ipoclorito, se ne conchiuderà che questa ha un potere eguale ad una soluzione di cloro che contenga un volume pari al suo di gas cloro. Se si impiegarono 20 cent. cubici della soluzione, si conchiuderà che essa equivale ad una soluzione di 1 volume di cloro in 2 volumi d'acqua; e così vadasi discorrendo.

§. **437.** — Quando si scalda una soluzione di ipoclorito di potassa, si fa svolgimento di ossigeno lento, ma continuato; frattanto l'ipoclorito si decompone per modo che ne risulta cloruro di potassio ed insieme un altro sale, il clorato di potassa, il cui acido contiene cloro ed ossigeno, nella ragione di 1 equiv. del primo e 5 equiv. del secondo. Questo composto chiamasi *acido clorico*, ed il sale, clorato di potassa, ha per formola KO,ClO^5. Così modificata la soluzione ha perduta la sua virtù decolorante.

La soluzione d'ipoclorito di potassa ha per lo più una tinta rosea, la quale dipende dalla presenza di alquanto ossido di manganese, il quale per l'azione del cloro si acidifica, e passa allo stato d'acido permanganico.

L'ipoclorito di potassa ebbe per lungo tempo una grande importanza nell'industria, poichè si adoperava nell'imbiancamento delle tele, nel cavar macchie, ecc. Esso ha perduto dippoi gran parte del suo pregio, dacchè l'ipoclorito di calce venne a prendere le sue veci.

Potassa ed acido clorico. Clorato di potassa.
$KO,ClO^5=1532$.

§. **438.** — In una soluzione alquanto concentrata di potassa caustica, si fa pervenire una corrente di gas cloro; questo ne è prontamente assorbito, e l'assorbimento si fa rapido e con elevazione di temperatura; poco dopo si depone in seno al liquido un sale cristallizzato, il quale è cloruro di potassio; se si continua la corrente di cloro, dopo alcun tempo un nuovo sale si precipita,

che è il *clorato di potassa*. La reazione è compiuta quando il liquido è fortemente saturo di cloro e più non ne assorbe. Due sali adunque si formano in questo caso il cloruro di potassio, KCl ed il clorato di potassa: la composizione di questo ultimo è rappresentata da 1 equiv. di potassa $KO{=}589$ e da 1 equiv. d'acido clorico $ClO^5{=}943$.

In 100 parti questo sale contiene:

Potassa	38,44
Acido clorico . . .	61,56
	100,00

Data questa composizione del sale ci spieghiamo facilmente in qual modo esso si produca: 6 equiv. di potassa reagiscono con 6 equiv. di cloro; v'hanno 5 equiv. di potassa che si decompongono, cedendo il loro ossigeno, e prendendo cloro in sua vece si convertono in 5 equiv. di cloruro di potassio. I 5 eq. di ossigeno spostati ossidano 1 equiv. di cloro, e lo costituiscono in acido clorico, il quale combinato col superstite equiv. di potassa, ne forma 1 equiv. di clorato. La reazione adunque può esprimersi in questa guisa.

$$6KO+6Cl=5KCl+KO,ClO^5.$$

Questa formola rappresenta il risultato finale dell'operazione, nella quale tuttavia si possono distinguere due fasi: nella prima si formano cloruro di potassio ed ipoclorito di potassa: nella seconda l'ipoclorito per addizione di un nuovo ossigeno, si muta in clorato. Da quanto abbiamo detto il prodotto che si ottiene non sarebbe clorato di potassa puro, ma un misto di questo sale con cloruro di potassio; affine di ottenere un clorato di potassa che sia quanto è possibile esente da cloruro, è d'uopo procedere con qualche accorgimento. Abbiam detto che primo a cristallizzare nella soluzione di potassa è il cloruro. Questo nei primi periodi della reazione, si precipita quasi puro, o misto con pochissimo clorato. A riconoscere se esso già contiene di questo sale, si decanta il liquido, e preso alquanto del sale precipitato, si asciuga, e quindi se ne getta qualche poco sui carboni accesi: se v'ha clorato anche in piccola proporzione, scorgesi nei carboni rianimarsi la combustione e prodursi una deflagrazione. Quando questo segno apparisce si lavano i cristalli con poca acqua

fredda, la quale si unisce con la soluzione, ed in questa si fa passare ancora una corrente di gas cloro. Tosto ricomincia la precipitazione, la quale a questo punto è di clorato di potassa quasi puro. Quando scorgesi cessare la produzione del precipitato, ed il liquido tramanda forte odore di cloro, si raccolgono i cristalli, si lavano con poca acqua fredda, quindi si ridisciolgono in due volte e mezzo o tre volte il loro peso d'acqua distillata bollente; questa soluzione filtrata rapidamente abbandona tosto il clorato di potassa in cristalli bianchi perlati, i quali bene spesso riflettono i colori dell'iride. L'acqua madre da cui si separarono i cristalli è poverissima di clorato di potassa e non converrebbe evaporarla pel poco prodotto che se ne ricaverebbe. Sibbene giova evaporare il liquido saturo di cloro da cui il clorato di potassa erasi precipitato: ridotto questo liquido a metà del suo volume, esso fornisce ancora clorato di potassa misto a cloruro di potassio. Si separano questi due sali sciogliendoli insieme nell'acqua bollente ed abbandonando la soluzione a raffreddamento. Nella concentrazione il liquido fornisce per lo più ossigeno, e si colora in rosso per formazione di permanganato di potassa. Dopo la concentrazione e la separazione del sale per via di cristallizzazione, esso non contiene più sensibile quantità di clorato, sibbene cloruro di potassio, che si può ricavare per mezzo di evaporazione ulteriore.

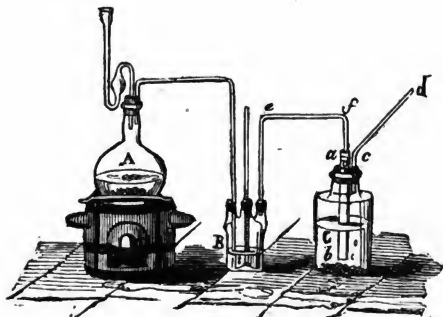
Il clorato di potassa preparato nel modo descritto, raccolto insieme si ridiscioglie e si purifica per ripetute cristallizzazioni finchè provandone la soluzione questa non viene più intorbidata da una soluzione di nitrato d'argento; segno questo che non contiene più cloruro.

Nella fabbricazione del clorato di potassa si sostituisce per lo più alla potassa caustica il carbonato.

Nel saturare di cloro la soluzione alcalina (potassa caustica o carbonato di potassa), conviene por mente alla facilità colla quale si formano cristalli di cloruro di potassio nella prima reazione del cloro; i quali cristalli di leggieri ostruiscono il tubo per cui il gas è condotto nel liquido da saturarsi. Giova quindi che il tubo sia ampio e si termini con un estremo alquanto dilatato a modo di imbuto.

Quando questo sale si prepara in piccole quantità giova disporre l'apparecchio nel modo indicato dalla *fig.* 234. Nel pallone A si produce il cloro dal miscuglio di biossido di manganese ed acido cloridrico. Il gas cloro si lava attraversando uno strato d'acqua contenuto nella piccola bottiglia a tre colli B, la quale è munita di tubo di si-

curezza: il gas lavato è condotto nella bottiglia C dal tubo *ef*, il quale in *a* si unisce ad un tubo di maggior diametro *ab* che s'immerge nella soluzione di potassa da saturarsi. Il tubetto *cd* è destinato a traspor-

fig. 254

tare il gas cloro eccedente fuori del laboratorio, od in un luogo da cui un tirante d'aria seco lo trascini, e ponga l'operatore al riparo dai danni che esso gli potrebbe cagionare.

§. **439**. — Il clorato di potassa è un sale perfettamente neutro, anidro; esso cristallizza in lamelle bianche sottili; è insolubile per dir così nell'alcool; solubile per l'incontro nell'acqua: la sua solubilità in questo veicolo varia assai col variare della temperatura.

100 parti d'acqua disciolgono

3,33 parti di questo sale a . . .	0°
5,60	+13,32
6,03	15,37
8,44	24,43
12,05	35,02
18,96	49,08
35,40	74,89
60,24	104,78

Onde appare come una soluzione satura di questo sale, fatta a temperatura elevata, quasi tutto lo deponga per raffreddamento.

Scaldato a temperatura di +400° incirca, il clorato di potassa si strugge prendendo una liquidità perfetta: a più alta temperatura esso si decompone con effervescenza e fornisce ossigeno, e se la temperatura è sufficiente, e bastantemente protratto il riscaldamento, si muta per intero in cloruro di potassio.

La formola che esprime la composizione di questo sale (KO,ClO^5) indica bastantemente che per convertirsi in cloruro di potassio esso perde interamente tanto l'ossigeno dell'acido quanto quello della base, e che perciò 1 equiv. di sale =1532 fornisce 6 equiv. d'ossigeno =600: e poichè 1 litro d'ossigeno pesa gr. 1,429 ne consegue che gr. 1532 di clorato di potassa debbono fornire litri 420 incirca di gas ossigeno (1). Di questa proprietà del clorato di potassa si valgono bene spesso i chimici nei laboratorii quando intendono di prepararsi rapidamente gas ossigeno puro. L'apparecchio semplicissimo che serve a tal uopo è rappresentato dalla *fig.* 255.

Nella stortina s'introduce il clorato di potassa; al collo di essa si adatta un tubo abduttore, il quale s'immerge in un bagno d'acqua.

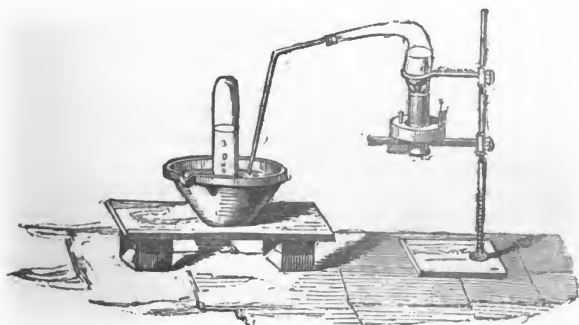



fig. 255

Si scalda quindi la storta; tosto il sale si liquefa, e poco dopo dà segni di cominciata decomposizione: si lascia che alcune bolle gasose si perdano dall'estremo libero del tubo, affinchè tutta l'aria della

(1) A temperatura di 0° e sotto la pressione normale di m. 0,75.

storta si discacci; allora si capovolge sull'estremo del tubo una campanella od una bottiglia piena d'acqua, e si raccoglie il gas.

Questa operazione che è semplicissima vuole essere tuttavia condotta con alcune avvertenze.

1° Tuttochè non contenga acqua di cristallizzazione, è tuttavia il clorato di potassa per lo più umido per acqua interposta: se in tale stato esso s'introducesse nella storta, e con esso si procedesse all'estrazione dell'ossigeno, la prima azione del calore farebbe sì che la storta si riempirebbe di vapore acquoso: in questo primo stadio dell'operazione, se l'estremo libero del tubo abduttore si trovasse sotto il pelo dell'acqua del catino in cui s'immerge, facilmente l'acqua verrebbe assorbita entro la storta, essendo sommamente difficile che si eviti qualche irregolarità nel riscaldamento, ed un subito abbassamento di temperatura, per cui si farebbe il vuoto nella storta, che rapidamente cagionerebbe assorbimento dell'acqua; il che non potrebbe a meno che produrre la rottura della storta. Questo accidente si evita sottoponendo, siccome abbiamo detto, il clorato di potassa a preventiva fusione: la massa fusa si lascia raffreddare, e solidificata si rompe in frantumi che si adoprano all'uopo. Può il clorato di potassa così preparato conservarsi anche in contatto dell'aria, senza che assorbisca nuova acqua.

2° Quando si adopera clorato di potassa del commercio fa d'uopo badare a che esso non sia mescolato a frantumi di materie organiche: questo caso non è raro. La presenza di sostanze contenenti carbonio può essere cagione di scoppio dell'apparecchio, per la rapida combustione a cui esse soggiaciono quando si decompone il clorato, dalla quale emerge subitamente una notevole quantità d'acido carbonico. Il fondere il sale prima di adoperarlo ha pure il vantaggio di togliere il pericolo delle detonazioni cagionate dalle materie organiche, le quali, se si trovano miste col sale, si decompongono nell'atto stesso della fusione.

3° Il tubo abduttore deve avere un diametro alquanto grande, se pure non vuolsi correre il pericolo che esso si trovi ostrutto da cloruro di potassio, il quale è trascinato dall'ossigeno in forma di vapori, e si concreta sulle sue pareti interne.

4° Nella decomposizione del clorato di potassa due periodi ben distinti si osservano: nel primo il sale, fuso per virtù di moderato calore, si decompone con effervescenza, ma conservando una perfetta

liquidità, ond'è che le bollicine di gas ossigeno facilmente se ne estricano; nel secondo il sale acquista una consistenza maggiore, non si conserva liquido che per accresciuta temperatura, e si rigonfia e si solleva entro la storta: a questo punto se vuolsi che si continui lo svolgimento dell'ossigeno, torna necessario ricorrere a maggior forza di fuoco: ma in questo caso lo sviluppamento del gas si fa con grandissima rapidità, e così violenta, che se angusto troppo fosse il tubo abduttore od ostrutto in parte dal cloruro di potassio sublimato, la storta potrebbe scoppiare. Il pericolo si rimuove usando un tubo di diametro ragguardevole, e moderando prudentemente il fuoco, perchè la sua forza si scemi quando la decomposizione procede, o minaccia di procedere, con troppa veemenza.

Si consigliò di mescolare col clorato di potassa alquanto ossido di rame, od anche biossido di manganese: la presenza di questi ossidi agevola di molto la separazione dell'ossigeno, la quale non esige più che una temperatura assai moderata.

§. **440**. — Le cose che abbiam dette intorno alla decomposizione del clorato di potassa per virtù del calore, ci mostrano in questo composto un corpo ricchissimo d'ossigeno (ne contiene 39,16 0[0) e che facilmente lo cede in totalità.

Il clorato di potassa deve pertanto in circostanze opportune operare, ed opera di fatto, come un potente comburente.

Si faccia un miscuglio di solfo e clorato di potassa, e si trituri in un mortaio; se alquanto violento è l'urto del pestello sulle pareti del mortaio, il miscuglio detona violentemente per repentina produzione d'acido solforoso; il clorato di potassa si cangia in cloruro. Un misto di clorato di potassa e solfo viene ancora adoperato da alcuni fabbricanti inglesi nella fabbricazione di cappelletti pei fucili a percussione, ai quali tuttavia generalmente si preferiscono quelli che si preparano con fulminato di mercurio.

Se pongansi insieme alquanto clorato di potassa in polvere ed un pezzetto di fosforo, e si involgano insieme in un cartoccino di carta, e questo collocato su d'un incudine od altro corpo duro, si percuota con un martello, si avrà tosto una violenta esplosione: il fosforo infiammato verrà lanciato qua e là; questa esperienza non è esente da pericolo per chi la eseguisce.

Un miscuglio intimo di fosforo e clorato di potassa, incorporato con una densa soluzione di gomma, fornisce una pasta la quale, quando è

secca, si accende, sia che si freghi tra corpi duri, sia che si percuota con un martello. È questo miscuglio appunto la pasta che primitivamente si adoperò per la fabbricazione dei solfanelli a fregamento.

Un misto di clorato di potassa e carbone triturati insieme, fornisce una polvere pirica, la quale non si accende per mezzo della percussione, sibbene quando le si approssima un corpo incandescente od in combustione. I prodotti della combustione sono cloruro di potassio ed acido carbonico, che si sprigiona con grande violenza di esplosione, a cagione della elevata temperatura che ne accompagna la produzione. Questo miscuglio venne proposto da Berthollet come succedaneo della polvere da guerra; ma fu forza abbandonarne l'uso, sia pei gravi pericoli ai quali andavano soggetti gli operai che la fabbricavano, sia perchè essa, dotata quale era di troppa forza esplosiva, e troppo istantanea nello scoppiare, rompeva le armi da fuoco anche le più resistenti, nelle quali si adoperava a lanciare proiettili.

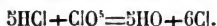
Il clorato di potassa opera come ossidante anche per via umida. Se si aggiunga, per esempio, una soluzione di clorato di potassa ad una soluzione di solfato di protossido di ferro, e si porti il miscuglio alla bollizione, si otterrà rapidamente la conversione del solfato di protossido di ferro in solfato basico di sesquiossido, mentre il clorato di potassa si muterà in cloruro di potassio.

In egual guisa si ossidano il ferro e lo zinco quando ridotti in limatura od in granaglia si tengono immersi in una soluzione bollente di clorato di potassa. La loro ossidazione procede rapidamente, e se non si fa compiuta ciò dipende da che lo strato d'ossido che si forma alla superficie delle masse metalliche le protegge da ulteriore alterazione. Sarebbe perciò improvvido consiglio l'impiegare all'evaporazione delle soluzioni di clorato di potassa vasi di ferro o di zinco. Il piombo non soffre ossidazione per l'azione continuata di una soluzione di clorato di potassa anche a caldo, se pure non interviene contemporaneamente l'acido carbonico, nel qual caso tosto si genera ossido di piombo e carbonato di questo.

§. **441.** — Il clorato di potassa decomposto col mezzo di un acido fornisce acido clorico, ClO^5 che rimane sciolto nell'acqua. È questo un corpo la cui costituzione è sommamente instabile, e che facilmente si decompone quando venga a contatto di un corpo combustibile.

Prendasi soluzione di clorato di potassa, e si versi entro essa una soluzione d'acido idrofluosilicico (fluoruro d'idrogeno e di silicio, *vedi* §. 333), si otterrà tosto un precipitato insolubile di fluoruro doppio di potassio e silicio, e nel liquido rimarrà alquanto acido idrofluosilicico in eccedenza, insieme coll'acido clorico: si aggiunga al liquido alquanta silice sommamente divisa, poi si abbandoni a lenta evaporazione nel vuoto di una macchina pneumatica, finchè cessi dal concentrarsi. Il liquido separato per decantazione dalla silice su cui dimorò, è una soluzione concentrata d'acido clorico. Questo liquido si caratterizza per la sua instabilità: infatti esso non può sottoporsi all'azione di calore anche moderato senza decomporsi somministrando cloro ed ossigeno libero. Esso ossida prontamente i corpi i più avidi d'ossigeno quali sono il fosforo, il solfo ecc. Un foglio di carta bagnato con questo acido, scaldato moderatamente tosto si accende; il qual fenomeno talvolta succede anche ad ordinaria temperatura. L'acido clorico opera sopra i corpi diversi coi quali può trovarsi in reazione in virtù non solo del suo ossigeno, ma anche del suo cloro. Esso decolora le sostanze vegetali, siccome il farebbe il cloro libero, e distrugge i prodotti della putrefazione ecc.

Quando l'acido clorico si trova in contatto con acido cloridrico, ambidue gli acidi si decompongono, con produzione d'acqua e di cloro libero. 5 equiv. d'acido cloridrico 5HCl decompongono 1 eq. d'acido clorico ClO^5, e forniscono 6 equiv. di cloro.

$$5HCl+ClO^5=5HO+6Cl.$$

Un misto pertanto di clorato di potassa e d'acido cloridrico si può considerare come una soluzione ricca di cloro; essa opera in fatti come un potentissimo mezzo di decolorazione.

§. **442.** — Una particolare maniera di decomposizione soffre il clorato di potassa quando sovr'esso reagisce l'acido solforico concentrato. Non sì tosto si bagna clorato di potassa coll'acido solforico, si sviluppa dal miscuglio un corpo gasoso, di colore giallo-verde assai più intenso che quello del cloro, il cui odore sommamente spiacevole s'assomiglia a quello del cloro insieme e dello zuccaro bruciato; questo gas è un composto ossigenato del cloro meno ricco d'ossigeno che l'acido clorico, e contenente per 1 equiv. di cloro =443, 4 eq. d'ossigeno =400, e venne perciò detto *acido ipoclorico*. Esso ha sapore astringente e corrosivo; si scioglie assai bene nell'acqua la

quale a temperatura di +4 ne prende un volume che è circa 20 volte il suo. L'acqua che lo tiene in soluzione ha colore giallo-verde, ed opera sulla tintura di tornasole scolorandola con molta prontezza. Questo gas può venir liquefatto, e venne anche solidificato. Proprietà essenziale di questo corpo è una instabilità maggiore assai di quella dell'acido clorico: esso infatti si decompone con grandissima facilità per una elevazione di temperatura anche solo a +65°; talvolta anche prima di giungere a tal segno esso si risolve ne' suoi componenti, il cloro e l'ossigeno, il che ha luogo con esplosione, la quale può riuscire pericolosa all'operatore. Posto in reazione coi corpi più combustibili, quali sono il fosforo, il solfo, esso li ossida con prontezza, e con elevazione di temperatura, per la quale il solfo, il fosforo si accendono: la reazione è talvolta accompagnata da scoppio.

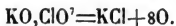
Da questo modo di comportarsi del clorato di potassa si spiega come un misto intimo di questo sale e di solfo o fosforo, tocco in un punto da una gocciola d'acido solforico concentrato, istantaneamente si accenda; e come tali miscugli si adoprino alla fabbricazione di particolari accendilumi.

L'acido ipoclorico esercita pure, come l'acido ipocloroso, ed il cloro libero, un'azione gagliarda sopra le materie organiche, che esso decolora, e colle quali reagendo, dà origine a composti ora ossidati ora clorurati.

§. **443.** — Quando si decompone il clorato di potassa col mezzo del calore, se l'operazione si arresta a quel punto in cui il sale già in parte decomposto, fattosi meno fusibile, richiede un incremento di temperatura per decomporsi ulteriormente e somministrare ossigeno (*v.* §. 439) si ottiene una massa salina la quale è un miscuglio di cloruro di potassio, e di un nuovo sale, il *perclorato di potassa.* La formazione di quest'ultimo dipende da che una parte del clorato di potassa che si decompone fornisce il suo ossigeno ad una parte di sale che rimane indecomposta, ed in cui il cloro si porta al massimo grado di ossidazione di cui è capace. L'acido che in tal modo si genera è quello che si chiama *acido perclorico;* la sua composizione si esprime dalla formola ClO^7, ossia da 1 equiv. di cloro =443 e 7 eq. d'ossigeno =700; il suo eq. =1143 satura nel perclorato di potassa 1 equiv. di questa base =589 (1). Il perclorato di potassa

(1) Secondo le osservazioni di Marignac, il clorato di potassa si converte quasi n totalità in cloruro e perclorato, quando si scalda a temperatura tale che esso si

neutro: è poco solubile nell'acqua; a +5 una parte di sale esige 65 parti d'acqua per sciogliersi; l'acqua bollente ne scioglie maggior proporzione. Esso è insolubile nell'alcoole. A liquefare questo sale è necessaria una temperatura più elevata assai che non è quella a cui si fonde il clorato, e maggior forza di calore si richiede eziandio per decomporlo: esso fornisce allora tutto il suo ossigeno, ossia 8 eq., convertendosi in cloruro

$$KO,ClO^7 = KCl + 8O.$$

La maggiore difficoltà che il perclorato oppone alla decomposizione fa sì che meno atto esso si mostri alla confezione di miscugli detonanti. Triturato con solfo esso scoppia, ma assai debolmente: gettato sopra carboni in ignizione esso vi deflagra assai meno che il clorato.

Da questo sale si può facilmente ricavare l'acido perclorico, facendolo bollire con un'eccedenza d'acido idrofluosilicico; onde si genera fluoruro di silicio e di potassio insolubile; l'acido perclorico si trova isolato, contenente ancora alquanto acido idrofluosilicico, che si toglie ponendo il liquido in macerazione con silice grandemente divisa. Il liquido separato dalla silice con cui ha reagito si distilla in istorta di vetro a bagno di sabbia; colla distillazione si raccoglie dapprima acqua dotata di debole reazione acida; la temperatura del liquido che bolle, si eleva frattanto fino a +400°; a quel punto si distilla l'acido concentrato, la cui densità è =1,65, che si raccoglie in apposito recipiente. È questo un liquido incoloro, che spande qualche fumo all'aria, e che debbe considerarsi come una soluzione d'acido perclorico nell'acqua.

§. **444**. — L'acido perclorico non si conosce anidro; ha sapore acido schietto, ed arrossa vivamente la tintura di tornasole; discioglie lo zinco ed il ferro con isvolgimento d'idrogeno: non si decompone in contatto dei corpi i più riducenti, quali sono l'acido solforoso, l'acido solfidrico; esso esercita tuttavia un'azione ossidante

liquefaccia, e si conserva in istato di fusione, finchè abbia perduto 4+1/2 0/0 del suo peso. Il residuo si compone allora di 64 o 65 0/0 di perclorato di potassa, e 12 o 15 0/0 di clorato non decomposto; il rimanente è cloruro di potassio. La massa salina si scioglie a caldo entro la minor possibile proporzione d'acqua, la quale col raffreddamento abbandona il perclorato quasi in totalità, in cristallini minuti brillanti, che si purificano per via di nuova cristallizzazione.

sopra i corpi organici; così se si fa pervenire il vapore d'acido perclorico sopra un foglio di carta, questo s'infiamma.

Quest'acido che di per sè non ha applicazione alle arti, è da collocarsi nel novero dei migliori reagenti della potassa, che esso toglie agli acidi anche i più potenti, precipitandola in perclorato pochissimo solubile.

Potassa ed acidi ossigenati del bromo e del iodio.

§. 445. — Discorrendo del bromo e del iodio nella prima parte di questo Manuale non abbiamo parlato degli acidi che questi corpi formano combinandosi con l'ossigeno; cotesti composti infatti non hanno verun valore pel chimico manifattore. Ci torna tuttavia opportuno di qui accennare due acidi, l'acido bromico, e l'acido iodico, i quali si formano ogniqualvolta si satura una soluzione di potassa caustica con bromo o con iodio. La reazione riesce semplice, ed analoga a quella che ha luogo quando si satura con cloro una soluzione di potassa alquanto concentrata; di 6 eq. di potassa 5 si convertono in potassio da cui si forma bromuro o ioduro; l'ossigeno di quei 5 equivalenti si combina con bromo o con iodio, costituendolo in acido bromico o iodico, da cui si satura il sesto equiv. di potassa che non sofferse decomposizione. Questi due acidi hanno adunque una composizione analoga a quella dell'acido clorico, cioè per ogni equiv. di radicale contengono 5 equivalenti d'ossigeno. La loro formola è pertanto

Acido bromico . . . . $BrO^5=1500$
Acido iodico . . . . $IO^5=2086$

Il bromato ed il iodato di potassa si decompongono sotto l'azione del calore, e come il clorato di potassa si risolvono in ossigeno che si sprigiona, ed in bromuro o ioduro di potassio che rimane come residuo.

POTASSA ED ACIDO SILICICO.

§. 446. — L'acido silicico idratato, ossia precipitato di recente, ed allo stato gelatinoso, si discioglie con molta facilità in una soluzione di potassa caustica. Il prodotto è un silicato di potassa con eccedenza di base, che gl'impartisce una grande solubilità nell'acqua.

Per via secca l'acido silicico stato anche violentemente calcinato, si combina colla potassa, purchè venga a soggiacere a conveniente riscaldamento : se in un crogiuolo d'argento, si fondono insieme 1 parte di silice e 2 o tre parti di potassa caustica idratata, si ottiene una materia fusibile a calore rosso, la quale si scioglie compiutamente nell' acqua fredda. Da questa soluzione, l' addizione di un acido precipita silice gelatinosa, solubile tanto negli acidi come negli alcali fissi (potassa, soda).

Si prepara egualmente un silicato di potassa solubile (liquore di silice) fondendo insieme in un crogiuolo refrattario 1 parte di quarzo e 3 parti di carbonato di potassa. Ottiensi in questo modo una massa trasparente, incolora, o leggermente colorata in verde, la quale si scioglie facilmente nell'acqua. La silice, come acido fisso, discaccia dalla sua combinazione l'acido carbonico, ond'è che la massa fusa si rigonfia e facilmente trabocca.

Cosiffatti silicati di potassa sono tutti assai solubili, e tanto più il sono quanto più in essi predomina la potassa. La loro soluzione esposta all'aria si intorbida, percioechè l'acido carbonico la decompone generando carbonato di potassa e precipitandone la silice.

I miscugli di silice e carbonato di potassa, o potassa caustica, son tanto meno facili a fondersi quanto più in essi predomina la silice, ed il silicato che si ottiene riesce sempre meno solubile nell'acqua.

1 parte di silice ed 1 parte di potassa fuse insieme danno una massa omogenea, ma che più non si scioglie compiutamente nell'acqua ; 1 parte di potassa e 17 parti di silice fanno un miscuglio il quale non può struggersi che al fuoco più potente di fucina.

Tra i silicati di potassa uno si annovera che prende il nome speciale di *vetro solubile*. Esso si ottiene fondendo insieme 3 parti di silice e 2 parti incirca di carbonato di potassa purificato. Se si ado-

pera carbonato di potassa del commercio, giova aggiungere al miscuglio 1|5 del suo peso di carbone in polvere; quest' addizione ha per iscopo di decomporre più facilmente il solfato di potassa che per lo più s'incontra nel carbonato del commercio. La fusione esige una temperatura molto elevata: la massa che in tal guisa si ottiene è di colore grigio nero, è porosa e perde il suo aspetto vetroso colla sola esposizione all'aria, ed assorbendone l'umidità. Se questa massa si tritura in polvere sottile e si abbandona in contatto con l'aria umida, si osserva che essa si copre di effiorescenze, dipendenti da minute cristallizzazioni dei sali stranieri ancora contenuti nel carbonato di potassa, i quali facilmente si possono esportare con lavatura a freddo. La massa polverosa lavata si scioglie in 5 o 6 volte il suo proprio peso d'acqua bollente: quest'operazione riesce facile quando portata alla bollizione l'acqua vi si getta a poco a poco il silicato ridotto in polvere. La soluzione si può evaporare fino a consistenza di sciroppo; ed ha allora la densità di 1,25; a questo segno essa non è più decomposta dall' acido carbonico dell' atmosfera, e si mostra come un liquido denso sciropposo ed opalino, reagisce come un alcali, contiene 28 0|0 di silicato di potassa anidro, e si può allungare con acqua a volontà: seccata lentamente essa fornisce una massa incolora e trasparente a frattura concoidea, brillante come il vetro, inalterabile all'aria, che contiene in 100 parti 70 di silice e 30 di potassa.

§. **447**. — L'uso più importante a cui si destinò il vetro solubile, è quello di rendere incombustibili le sostanze vegetali, quali sono il legno, la tela, la carta che si adoperano nella decorazione degli edifizii, e specialmente dei teatri e delle sale destinate a pubblici spettacoli. Quest'applicazione si fonda sulla proprietà di cui gode il silicato di potassa di formare, quando è secco, uno strato vetroso sopra i corpi che ne sono imbevuti e coperti, il quale li protegge dal contatto dell'aria, e toglie perciò una delle condizioni indispensabili per la loro accensione, l'immediato contatto dell'ossigeno. Sarebbe tuttavia erroneo il credere che i corpi combustibili imbevuti o spalmati di questa sostanza diventino inalterabili per l'azione del calore: un pezzo di legno coperto di uno strato di questo corpo proteggitore, gettato entro al fuoco, potrà per qualche tempo non dar segno di combustione, ma ben presto soggiacerà alla decomposizione, identica a quella che esso soffre nella distillazione secca; il che equivale a dire che la materia legnosa si decomporrà, e fornirà quei prodotti

gasosi combustibili, i quali nell'ordinaria combustione generano la fiamma; questi si faranno strada attraverso alle maglie del legno, romperanno la crosta di silicato di potassa, e verranno ad ardere alla superficie.

L'uso adunque del vetro solubile non produce una vera incombustibilità nelle sostanze che ne sono imbevute, sibbene le rende più restìe all'accensione, per modo che una tela, la quale non preparata tosto si accenderebbe quando venisse tocca dalla fiamma di una candela, ed in un attimo sarebbe preda al fuoco, resiste al contatto anche alquanto continuato della fiamma, e non presta facile materia alla diffusione dell'incendio. La soluzione di vetro solubile può adoperarsi come veicolo delle materie coloranti, le quali si impiegano nel dipingere sulle tele, nel decorare le costruzioni, ecc.

Dell'uso del vetro solubile, e dell'impiego di altre sostanze nel preparare per usi diversi le materie legnose, diremo più ampiamente nella parte di questo Manuale che verserà sulla chimica dei corpi organici.

SODIO. Na=287.

§. **448**. — Questo metallo, pei suoi caratteri grandemente s'accosta al potassio. Non conosciuto prima di Davy, venne da questo chimico isolato col decomporre la soda mediante la pila voltaica; come il potassio esso ora si prepara riducendolo da un misto di carbonato di soda e carbone diviso sottilmente, quale si ottiene o dalla calcinazione in vasi chiusi del bitartrato di soda, o facendo una soluzione quanto più si può concentrata di carbonato di soda nell'acqua calda, e mescendo a questa intimamente un peso di carbone di legno sottilmente diviso eguale ad 1|3 del peso di carbonato di soda impiegato (1).

Non occorre che descriviamo la preparazione di questo metallo quale si pratica al presente nelle officine chimiche, perciocchè ci toccherebbe ripetere quanto abbiam detto intorno alla fabbricazione del potassio, alla forma degli apparecchi che per essa si adoperano, ed alle modificazioni proposte dai sig. Mareska e Donny in questi ultimi tempi (*v.* §. 382 e seg.).

(1) Supposto privo d'acqua.

La quantità di carbone che deve trovarsi mescolata col carbonato di soda, vuole qui pure essere bastevole perchè tutto si riduca il sodio, e tutto l'acido carbonico del carbonato e l'ossigeno della soda si impieghino a produrre ossido di carbonio. Dal che si deduce che per 100 di carbonato di soda è mestieri che si trovino almeno 22,66 di carbonio (1). Il mescuglio in qualunque modo sia preparato, vuole essere perfettamente seccato prima che si destini alla preparazione del metallo.

L'operazione non esige una temperatura così gagliarda quale è quella a cui si prepara il potassio; il sodio infatti, meno fusibile del potassio, gode tuttavia di maggiore volatilità.

La purificazione del sodio si fa per distillazione, come quella del potassio, e coi medesimi apparecchi: si può eziandio inchiudere il sodio in un sacchetto di tela non troppo fitta, che legato al suo collo si tiene immerso nell'olio di nafta bollente; colla compressione se ne esprime il sodio fuso.

§. **449.** — Il sodio è per le sue proprietà affine al potassio: fragile a bassa temperatura, ed in tale stato dotato di struttura e di frattura cristallina, si fa molle e compressibile quando si porta a $+15°$ o $+20°$; a $+60°$ esso ha la consistenza della cera molle, finalmente a $+90°$ esso si liquefa compiutamente. Portato a colore rosso, esso entra in bollizione, ed in apparecchi opportuni si distilla. Come il potassio esso è più leggero che l'acqua, e galleggia sovr'essa: ma la sua densità $=0,97$ supera alquanto quella del potassio.

È dotato il sodio di splendore metallico rimarchevole, ed ha colore bianco argentino brillante, che si osserva quando tagliandone una massa in due se ne pone a scoperto l'interno; ma se la superficie così denudata viene anche per poco toccata dall'aria, prontamente si oscura, e si appanna per formazione d'uno strato

(1) Dicemmo che suolsi fare il miscuglio del carbonato di soda con 1/3 del suo peso di carbone: sarebbe questa proporzione alquanto superiore a quella che è indicata dalla teoria.

Gmelin consigliò di fare un miscuglio di 66 parti di carbonato di soda cristallizzato, e 6 parti di carbone sottilmente polverizzato, seccare il miscuglio in una cassola di ferro, e mescervi poi 12 parti di carbone in polvere grossa. Se scarseggia il carbone, la massa salina si fonde facilmente pel calore, e lanciata dai gas che si generano in seno ad essa va ad ostrurre il tubo per cui il vapore di sodio si porta nel recipiente condensatore.

di materia bianca che è sottossido di sodio. Quindi la necessità di conservare questo metallo isolato affatto dall'aria.

Il sodio decompone l'acqua appunto come il potassio: gettato su questo liquido esso si agita e si muove come se fosse di potassio; intorno ad esso si svolge idrogeno, ma questo tuttavia non si accende quando l'esperimento si eseguisce a temperatura ordinaria. La ragione di questo fatto vuolsi ricercare in ciò che la combinazione dell'ossigeno dell'acqua col sodio non è accompagnata da elevazione di temperatura bastevole perchè si determini l'accensione dell'idrogeno; può tuttavia ottenersi la combustione, sia adoperando acqua riscaldata, sia ponendo il globetto di sodio sopra acqua inspessata per addizione di gomma o d'amido: nel primo caso si scema il disperdimento del calore prodotto dalla reazione, di cui; quando si adopera acqua fredda, una parte si impiega a riscaldare l'acqua che è in contatto col sodio: nel secondo caso la densità maggiore del liquido impedisce che il globetto di sodio si trasporti da luogo a luogo, talchè fisso rimanendo in un punto, quivi si accumula il calore ingenerato dalla reazione, e giunge a produrre tale temperatura che basti a determinare l'accensione dell'idrogeno.

L'acqua in cui si ossida il sodio acquista una forte reazione alcalina; essa contiene protossido di sodio, ossia soda caustica.

Come il potassio, ha il sodio grande affinità non solo per l'ossigeno, ma altresì per gli altri metalloidi più elettro-negativi, quali sono il solfo, il cloro, il bromo, ecc. Ond'è che esso decompone i solfuri, cloruri, bromuri, ecc., eliminandone il componente elettro-positivo.

Si conserva il sodio come il potassio entro il petroleo ben secco, corpo che siccome abbiam detto non si compone che di idrogeno e carbonio.

SODIO ED OSSIGENO.

§. 450.—Come il potassio, forma il sodio tre composti ossigenati combinandosi con tre diverse proporzioni d'ossigeno; tali composti sono il sottossido, il protossido ed il perossido; di questi un solo ha proprietà basiche ed è il protossido, a cui si dà il nome di *soda*.

La composizione di questi ossidi in 100 si esprime come segue:

1° Sottossido.

Sodio	85,16
Ossigeno	14,84
	100,00

2° Protossido.

Sodio	74,16
Ossigeno	25,84
	100,00

3° Perossido.

Sodio	48,89
Ossigeno	51,11
	100,00

Di questi tre ossidi il secondo è quello da cui si dedusse l'equiv. del sodio. Se partendo dalla sua composizione sovraindicata, noi cerchiamo quanto di sodio si richiegga, perchè combinandosi con 100 di ossigeno ne emerga il protossido, troviamo che a tal uopo è necessario impiegare 287 di questo metallo. L'equivalente adunque del sodio è =287, ed è appunto quello che si accorda colla composizione del monosolfuro di sodio, del cloruro di sodio, ecc. il suo simbolo è Na, dal nome latino *Natrium.*

Partendo da questa base, e rappresentando la composizione degli altri ossidi del sodio in modo che per essi tutti, sia costante la quantità del metallo, ossia il suo equiv. =287, si trova che il primo ossia il sottossido si compone di:

Sodio	287	
Ossigeno	50	ossia 1/2 equiv.

il terzo di:

Sodio	287	
Ossigeno	300	ossia 3 equiv. (1).

(1) La composizione del perossido di sodio è da alcuni espressa da 1 equiv. del metallo, ed 1 1/2 equiv. di ossigeno. L'analogia che è troppo manifesta tra il potassio ed il sodio, c'induce ad ammettere puranche analogia di composizione tra i loro gradi di ossidazione corrispondenti, ed a ritenere il perossido di sodio composto giusta la formola NaO^3, come il perossido di potassio è KO^3.

Le formole adunque che servono a rappresentare gli ossidi del sodio, saranno:

Pel sottossido $NaO^1/_2$ ossia Na^2O
Pel protossido NaO
Pel perossido NaO^3

§. 451. Poche parole ci tocca di dire del primo e del terzo di questi ossidi del sodio. Il sottossido si genera quando si lascia sodio in lamine sottili esposto all'aria umida. Esso decompone l'acqua e svolge 1|2 dell'idrogeno che si svilupperebbe dal sodio che esso contiene quando fosse interamente metallioo. È questo l' ossido che si genera sopra le masse di sodio quando si conservano in vasi non chiusi perfettamente.

Il perossido si genera quando si abbrucia sodio entro atmosfera di ossigeno, o quando si scalda a temperatura alquanto elevata la soda caustica idratata, nel qual caso l' acqua è discacciata, e le sottentra ossigeno. È una sostanza amorfa, di colore giallo-verde, la quale si scioglie nell'acqua, decomponendosi, somministrando ossigeno libero, e convertendosi in protossido idratato. La soda caustica dei laboratorii raramente va esente dalla presenza di alquanto perossido, perciò si osserva che essa generalmente fornisce abbondanti bollicine gasose nell' atto della soluzione.

Protossido di sodio, o soda. $NaO=387$.

§. 452. — Può la soda come la potassa aversi anidra, o combinata con acqua. La soda anidra si ottiene quando si brucia sodio nell'ossigeno, evitando la formazione del perossido. È corpo di nessuna utilità.

Generalmente conosciuta e di gran valore per le arti è per l'incontro la soda idratata; la quale come la potassa idratata si prepara decomponendo il suo carbonato col mezzo della calce caustica.

Prendesi a tal uopo 1 parte di carbonato di soda cristallizzato e puro per quanto è possibile: si scioglie in 8 o 10 parti d' acqua distillata, e portata la soluzione alla bollizione vi si aggiunge latte di calce preparato con la più pura calce che si possa avere, quella che si ottiene colla calcinazione del marmo bianco.

I fenomeni che si mostrano durante l'operazione, i modi coi quali si riconosce se la decomposizione è compiuta, sono gli stessi che vennero descritti quando esponemmo la preparazione della potassa caustica §. 389.

La soluzione filtrata, si evapora fino a fusione della soda, la quale rimane allo stato di monoidrato, e che solidificata, si chiude in vaso in cui si conserva priva del contatto dell'aria.

Quando si adoperi carbonato di soda cristallizzato, 1 parte di questo sale esige 1|3 di parte di calce viva. Se si impiegasse carbonato di soda deacquificato compiutamente, sarebbe mestieri per 1 parte di esso adoperare 2 parti di calce viva.

§. **453.** — La soda preparata nel modo accennato, purchè l'eccedente acqua ne sia discacciata, ha la composizione seguente:

Soda	77,48
Acqua	22,52
	100,00

La qual composizione rappresenta esattamente quest' altra in equivalenti:

Soda	387
Acqua	112,5
	499,5

Onde la sua formola sarà NaO,HO.

È la soda monoidratata una sostanza bianca, fragile, di struttura fibrosa; la sua densità è =1,536; si fonde a calore rosso; ha sapore caustico pungente, alcalino, inapprezzabile come quello della potassa nelle soluzioni concentrate. È sostanza solubile nell'acqua e nell'alcool; sciogliendosi nell'acqua produce intenso calore, abbandonata all'aria assorbe acqua in poca quantità, ma insieme con essa attrae a sè l'acido carbonico; essa non si mostra in tal circostanza deliquescente come il fa la potassa, ma si sfiorisce e si converte in polvere (è effiorescente). Una soluzione concentrata di soda caustica esposta a freddo intenso fornisce cristalli lamellari, i quali sono di soda combinata con acqua, ma di composizione non determinata: essi si fanno tosto liquidi quando la temperatura si fa più elevata.

La soda come la potassa, quando è combinata coll'acqua più non se ne può separare per forza di calore, il quale se è intensissimo può volatilizzarla: colla calcinazione all'aria essa può perdere acqua, ma convertendosi in perossido per combinazione di nuovo ossigeno.

Come la potassa, la soda opera nelle chimiche reazioni a modo di una base potente, combinandosi con grande energia d'affinità cogli acidi, e discacciando dai loro composti le basi dotate di minore potenza. Essa distrugge le materie organiche azotate quali sono la lana, la seta; saponifica le sostanze grasse, determinando la loro conversione in acidi grassi, ecc.

In generale si può tuttavia ritenere che le affinità della soda sono meno energiche di quelle della potassa. Così se si calcina all'aria un miscuglio di biossido di manganese e di soda, si ottiene ben poco manganato di soda: parimenti calcinando soda con una materia azotata, piccola è la quantità di cianuro di sodio che si forma.

L'analogia che abbiamo sommariamente dimostrata tra la soda e la potassa, ci rende pienamente ragione della sostituzione di quella a questa in numerose applicazioni all'industria, nelle quali la soda meritò d'altronde d'essere prescelta, per la maggiore facilità con cui si procaccia, e pel suo valore assai minore.

§. 454. — Chiamasi liscivio caustico di soda una soluzione di questa base; essa si prepara, come dicemmo, decomponendo il carbonato di soda con calce viva. In alcune officine si mesce in recipiente opportuno il carbonato di soda in frantumi, e la calce viva essa pure rotta in pezzi, e sopra il miscuglio si versa acqua calda, che vi si lascia soggiornare per qualche tempo, poi si estrae dalla parte inferiore del recipiente, carica più o meno di soda caustica. Egli è in tal guisa che si prepara il liscivio caustico di soda dai saponai, siccome vedremo meglio a tempo opportuno.

Come per le soluzioni di potassa, così per quelle di soda caustica giova spesso poter riconoscere qual sia la loro ricchezza, od in altri termini, quanto di soda caustica si contenga in esse sotto un volume determinato. I mezzi coi quali si giunge a questa determinazione sono affatto identici a quelli che descrivemmo parlando delle soluzioni di potassa caustica, onde poco ci rimane a dire su questo argomento, e ci limiteremo ad accennare a quelle avvertenze che si rendono nel caso presente necessarie, atteso il diverso valore degli equivalenti del potassio e del sodio.

L'uso della carta tinta colla curcuma può servire alla determinazione della comparativa ricchezza di due soluzioni di soda caustica; come pure alla conoscenza del grado di concentrazione di una soluzione ignota, purchè si faccia paragone di essa con un'alra soluzione di cui sia noto il titolo.

Per le soluzioni di soda caustica giova puranche a scoprirne la ricchezza, la ricerca della loro densità, essendochè quanto maggiore è la quantità di soda caustica sciolta in un volume d'acqua, tanto maggiore riesce la densità della soluzione. Crediamo pertanto opportuno di qui addurre alcune tavole nelle quali stanno di contro le varie densità delle soluzioni di soda caustica e le ricchezze loro rappresentate dalla quantità che esse contengono di soda caustica, supposta anidra, in 100 parti.

Tavola *delle densità delle soluzioni di soda caustica, e delle loro ricchezze in soda anidra.*

Densità della soluzione	Soda in centesimi	Densità della soluzione	Soda in centesimi
2,00	77,8	1,40	29,0
1,85	63,6	1,36	26,0
1,72	53,8	1,32	23,0
1,63	46,6	1,29	19,0
1,56	41,2	1,23	16,0
1,50	36,8	1,18	13,0
1,47	34,0	1,12	9,0
1,44	31,0	1,06	4,7

TAVOLA *delle densità delle soluzioni di soda caustica, e delle loro rispettive ricchezze in soda anidra, a* +15°—Secondo TÜNNERMANN.

Densità	Soda in 100	Densità	Soda in 100	Densità	Soda in 100
1,4285	30,220	1,2912	19,945	1,1330	9,066
1,4193	29,616	1,2843	19,341	1,1233	8,462
1,4101	29,011	1,2775	18,730	1,1137	7,857
1,4011	28,407	1,2708	18,132	1,1042	7,253
1,3923	27,802	1,2642	17,528	1,0948	6,648
1,3836	27,200	1,2578	16,923	1,0855	6,044
1,3751	26,594	1,2515	16,319	1,0764	5,440
1,3668	25,989	1,2453	15,714	1,0675	4,835
1,3586	25,385	1,2392	15,110	1,0587	4,231
1,3505	24,780	1,2280	14,506	1,0500	3,626
1,3426	24,176	1,2178	13,901	1,0414	3,022
1,3349	23,372	1,2058	13,297	1,0330	2,418
1,3273	22,967	1,1948	12,692	1,0246	1,813
1,3198	22,363	1,1841	12,088	1,0163	1,209
1,3143	21,894	1,1734	11,484	1,0081	0,604
1,3125	21,758	1,1630	10,879	1,0040	0,302
1,3053	21,154	1,1528	10,275		
1,2982	20,550	1,1428	9,670		

Quanto alla determinazione della densità delle soluzioni, si ricorre per lo più all'uso dell'areometro pei liquidi più pesanti che l'acqua. Dal grado areometrico si deduce la densità del liquido consultando la tavola che trovasi nella prima parte di questo Manuale (§. 119).

A riconoscere quanto di soda si contenga in una soluzione si può ricorrere ai procedimenti di alcalimetria, fondati sulla virtù saturante della soda. Ciò che dicemmo intorno alla determinazione della ricchezza di una soluzione di potassa caustica si può qui ripetere alla lettera, con quelle mutazioni tuttavia che sono conseguenza necessaria della differenza tra l'equivalente della potassa e quello della soda. La soda, composta di 1 eq. di sodio =287 ed 1 eq. d'ossigeno =100, ha un equiv. =387, che è appunto la quantità di questa base che si richiede per saturare interamente 1 equiv. d'acido solforico monoidratato =612,5. Nei saggi pertanto delle soluzioni di soda caustica si adopera ancora il medesimo liquido acido che dicemmo prepararsi con gr. 100 d'acido solforico monoidratato, allungato con tant'acqua che basti perchè si ottenga 1 litro di liquido. Ogni misura di 1 cent. cubico di questo, satura esattamente un volume di soluzione di soda che contenga grammi 0,063 di questa base. Nel saggio alcalimetrico col mezzo dell'acido solforico si procederà prendendo un volume di 10 cent. cubici di soluzione, introducendoli in un bicchiere e tingendoli con alcune goccie di tintura di tornasole: poi riempiuta una bomboletta graduata con l'acido titolato, si verserà questo entro il liquido alcalino, osservando attentamente la mutazione di colore che vi si produce all'istante in cui la saturazione è compiuta. Il numero dei cent. cubici che s'impiegarono per toccare questo segno indica immediatamente la quantità di soda che stava sciolta nel liquido alcalino esplorato (*v.* §. 391).

Infine per le soluzioni di soda caustica si può pur anche seguire quel metodo alcalimetrico che consiste nel saturare con un volume determinato di essa, un volume d'acido cloridrico di cui si conosca il potere disciogliente sopra il carbonato di calce, e determinando quindi (dopo la parziale saturazione cagionata dall'addizione di un determinato volume di soluzione di soda) quanto di carbonato di calce esso possa ancora disciogliere. Si prende per tale oggetto un volume d'acido cloridrico mediocremente concentrato, e postolo in un bicchiere vi s'immerge un cubo di marmo bianco statuario, di

peso conosciuto, il quale vi si lascia immerso finchè sia cessato ogni indizio di reazione. Si estrae il cubo, si lava, si asciuga e si pesa, e si tien conto della diminuzione da lui sofferta. Poi si prende un volume eguale al precedente del medesimo acido cloridrico, e vi si aggiunge un volume esattamente misurato della soluzione di soda caustica: la quantità di questa dev' essere tale che una parte dell'acido rimanga da saturarsi. Nel liquido parzialmente neutralizzato dalla soda s'infonde un altro cubo di marmo esattamente pesato che, come nel primo esperimento si abbandona entro il liquido fino a cessata reazione; si pesa questo secondo cubo diligentemente lavato ed asciugato; la sua diminuzione di peso corrisponderà alla quantità d'acido superstite, che non fu saturata dalla soda; di più la differenza tra il carbonato di calce disciolto nel primo esperimento, e la quantità del medesimo carbonato disciolta nel secondo, avrà una relazione necessaria colla quantità di soda caustica da cui l'acido venne parzialmente saturato, quella cioè che è tra l'equivalente del carbonato di calce =625 e l'equivalente della soda caustica 387. Quanto maggiore riuscirà l'accennata differenza, tanto maggiore altresì sarà la quantità di soda contenuta nel volume di soluzione su cui si operò. Pertanto chiamando D la differenza, ed x la quantità della soda, si farà la proporzione

625 eq. del carbonato di calce : 387 eq. della soda : : D : x.

Tuttochè semplice sia questo calcolo, gioverà tuttavia che, come facemmo pel saggio delle soluzioni di potassa caustica, poniamo qui un quadro, in cui si trovino di fronte collocati diversi pesi di carbonato di calce, corrispondenti alle differenze (D), ed i pesi di soda caustica (x) che essi rappresentano.

Carbonato di calce	Soda	Carbonato di calce	Soda
50	30,9594	42	26,0064
49	30,3402	41	25,3872
48	29,7210	40	24,7680
47	29,1018	39	24,1488
46	28,4826	38	23,5296
45	27,8634	37	22,9104
44	27,2442	36	22,2912
43	26,6250	35	21,6720

Carbonato di calce	Soda	Carbonato di calce	Soda
34	21,0528	17	10,5261
33	20,4336	16	9,9072
32	19,8144	15	9,2880
31	19,1952	14	8,6688
30	18,5760	13	8,0496
29	17,9568	12	7,4304
28	17,3376	11	6,8112
27	16,7184	10	6,1920
26	16,0992	9	5,5728
25	15,4800	8	4,9536
24	14,8608	7	4,3344
23	14,2416	6	3,7152
22	13,6224	5	3,0960
21	13,0032	4	2,4768
20	12,3840	3	1,8576
19	11,7648	2	1,2384
18	11,1456	1	0,6192

Non è mestieri avvertire che tutti i saggi dei quali finora abbiamo tenuto discorso allora solo danno una indicazione precisa, quando la soluzione alcalina non contiene altra base fuorchè la soda. In altra occasione considereremo i casi nei quali si presentino mescolanze delle due basi.

Sodio e solfo. Solfuri di sodio.

§. **455.** — Il sodio forma col solfo altrettanti composti quanti ne forma il potassio. Le proprietà di questi solfuri, e le loro reazioni si confondono con quelle dei composti corrispondenti del potassio, quindi poco ci occorre di dire intorno ad essi.

La loro composizione è rappresentata da 1 eq. di sodio $=287$ che si combina con 1, 2, 3, 4, 5 equiv. di solfo. Essi hanno adunque le formole seguenti:

$$NaS—NaS^2—NaS^3—NaS^4—NaS^5;$$

in 100 parti essi contengono:

1° Monosolfuro	Sodio	58,93
	Solfo	41,07
		100,00
2° Bisolfuro	Sodio	41,78
	Solfo	58,22
		100,00
3° Trisolfuro	Sodio	32,36
	Solfo	67,64
		100,00
4° Quadrisolfuro	Sodio	26,40
	Solfo	73,60
		100,00
5° Quintisolfuro	Sodio	22,30
	Solfo	77,70
		100,00

Di tutti questi composti uno solo merita che ne diciamo alcune parole di proposito, ed è il seguente.

MONOSOLFURO DI SODIO. NaS=487.

§. **456.** — Si ottiene come il monosolfuro di potassio, sia saturando d'acido solfidrico un volume determinato di una soluzione di soda caustica, ed aggiungendo al solfidrato di solfuro di sodio così ottenuto (NaS,HS) un volume della medesima soluzione, eguale a quello su cui si operò la saturazione (*v.* § 396). Il liquido così preparato, se è concentrato convenientemente, è capace di fornire cristalli, i quali sono conformati in prismi retti a quattro facce, terminati in una piramide quadrilatera.

Egualmente si può ottenere, e con minore spesa, il solfuro di sodio, calcinando un miscuglio di solfato neutro di soda, e di car-

bone: si ottiene una massa nereggiante, per carbonio superstite, da cui col mezzo della lisciviazione si ricava il solfuro di sodio.

I cristalli di monosolfuro di sodio sono allo stato di idrato: per 1 eq. di solfuro anidro NaS=487 essi contengono 9 eq. d'acqua =1012,5, ed in 100 parti contengono

Solfuro di sodio	30,25
Acqua . . :	69,75
	100,00

Sodio e cloro. Cloruro di sodio. NaCl=730.

§. 457. — Il cloruro di sodio, detto anche *sale marino* o *sale di cucina*, è nel novero dei corpi dei quali maggior copia presenta la natura: nel regno inorganico esso forma in molte regioni considerevoli ammassi, vere montagne o roccie di sale, che in tal caso prende la speciale denominazione di *sal gemma*, quali sono quelle rinomatissime di Willitzka a Cracovia, e le altre d'Ungheria e di Transilvania, di Baviera, del Wurtemberg, dell'Inghilterra e della Francia ecc.

Abbondanti depositi di questo sale sono le acque marine, le quali per opportuno procedimento di evaporazione lo forniscono cristallizzato confusamente, quale è quello di cui noi facciamo uso quotidiano. Esso trovasi pur anche nelle acque di alcuni stagni, ed in quelle di sorgenti salse delle quali v'ha gran numero, e che sono senza fallo altrettanti indizi di profondi depositi di sal gemma (1).

Oltracciò, se noi investighiamo la composizione di pressochè tutti i terreni della superficie del globo che abitiamo, vi troviamo ora

(1) Nel nostro paese poche sono le sorgenti d'acque salse: alcune ve ne s'incontrano nelle colline del Monferrato. Le montagne della Savoja danno esse pure alcune fontane salse. Rinomata fra le altre è quella che sgorga a Salins presso Montiers (Tarantasia), le cui acque hanno una temperatura di +28° all'incirca, ed in parte si adoprano nello stabilimento di bagni di Salins, in parte si conducono negli edifizii di graduazione, nei quali se ne estrae il sale marino per via di procedimenti che verranno descritti più tardi.

più ora meno abbondante, ma, per così dire, costante il cloruro di sodio, il quale perciò non manca, fuorchè in alcuni casi rarissimi, nelle acque dei fiumi, dei torrenti, nelle acque stesse delle quali ci serviamo pei nostri usi domestici. Onde non è poi da far le meraviglie, se questo sale si rinvenga nei vegetali, sia circolante in soluzione nei loro umori, sia come residuo della loro combustione nella parte solubile delle loro ceneri: e finalmente si comprende come dai vegetali esso passi nel corpo degli animali che di questi si cibano, e si rinvenga quindi nelle parti loro diverse, e specialmente nei loro umori, quali sono il siero del sangue, le orine ecc.

Così abbondantemente sparso nella natura, il cloruro di sodio si ricava per uso delle arti e della domestica economia, dalle miniere di sal gemma, dalle acque del mare, e dalle acque dei laghi e delle sorgenti salmastre. Esso si ottiene altresì in gran copia come prodotto secondario nel lavorìo delle ceneri delle piante marine o sode dei *vareck*. I procedimenti coi quali si ottiene e si purifica questo naturale prodotto verranno descritti più tardi.

§. **458**. — Il sale marino ha una densità =2,2 o 2,3: ha sapore salso a tutti notissimo: è solubile assai nell'acqua, sciogliesi assai facilmente nell'alcool debole, ed è quasi insolubile nell'alcool anidro. La sua solubilità nell'acqua varia alquanto dipendentemente dalla temperatura a cui si fa la soluzione, e cresce, tuttochè di poco, col crescere di questa, siccome si può scorgere nel seguente quadro.

Temperatura	Parti di sale sciolte in 100 d'acqua
A—15°	32,73
10	33,49
5	34,22
0	35,52
+5	35,63
9	35,74
14	35,87
25	36,13
40	36,64
50	36,98
60	37,25
70	37,88

Temperatura	Parti di sale sciolte in 100 d'acqua
80°	38,22
90	38,87
100	39,61
109,7	40,35

Quando una soluzione di questo sale si abbandona a lenta evaporazione, vi si formano cristalli, i quali per lo più hanno forma regolarmente cubica, talvolta vestono la forma di prismi retti a base rettangolare, ossia di cubi allungati. Per lo più molti cristalli insieme agglomerati formano una massa confusamente cristallina, siccome avviene per lo più nelle saline nelle quali si evaporano le acque marine. Cubi di forme precise, e diversamente colorati, di sale marino s'incontrano nelle miniere di sal gemma.

Quando poi si sottopone ad evaporazione rapida una soluzione di sale marino, una parte di questo si rappiglia in cristalli a misura che l'acqua sciogliente è discacciata, e forma sul liquido una crosta, la quale va mano mano rendendosi più spessa e più pesante finchè precipita in fondo del vaso evaporatore. Se si osserva il sale precipitato in tal guisa, vi si scorge una forma tutta diversa dalla cubica, la quale tuttavia ne deriva in un modo semplicissimo. La forma è quella di una tramoggia, od in altri termini d'una piramide vuota (*fig.* 256) a base quadrata. Siffatti cristalli sono un ag-

fig. 256

fig. 257 fig. 258

fig. 259 fig. 260

gregato di piccoli cristalli cubici, e si formano nel modo seguente: alla superficie del liquido incomincia a formarsi un piccolo cristallo cubico, il quale pel suo poco volume per breve tempo vi galleggia (*fig.* 257): ma ben presto ai quattro lati della sua base superiore aderiscono 4 cristallini, e quattro altri ai quattro angoli di essa, onde nasce una prima piramide (*fig.* 258), la quale galleggiando sul liquido ben tosto si arricchisce di una terza serie di cristallini cubici simili ai primi, e che aderiscono all'orlo superiore di questi (*fig.* 259), poi di una quarta (*fig.* 260) e di una quinta serie, e così di mano in mano va ingrossandosi la primitiva piramide, finchè resa troppo pesante si affonda nel liquido. La descritta forma è quella appunto che si osserva del sale che si ricava nelle officine nelle quali le acque salse si evaporano colla bollizione per estrarne il sale.

Tanto i cristalli cubici, quanto quelli che sono conformati in tramoggie, sono anidri. I primi tuttavia contengono, specialmente se assai voluminosi, acqua d'interposizione.

La composizione del sale marino puro risulta dalla combinazione di 1 equiv. di sodio =287 ed 1 equiv. di cloro =443, onde esso si compone in 100 parti di

Sodio	39,32
Cloro	60,68
	100,00

La sua formola è perciò NaCl.

Il sale marino può cristallizzare combinandosi con 4 eq. d'acqua secondo Mitscherlich, e ciò avviene quando si raffredda fino a —10° o —15° una sua soluzione satura. La forma dei cristalli i quali si ottengono in tal guisa è quella di una tavola esagonale con due lati opposti predominanti in lunghezza; essi non sono stabili che a bassa temperatura, e per poco che si scaldino, perdono la loro acqua di combinazione, e con essa la loro forma, risolvendosi in un ammasso di piccoli cristallini cubici pochissimo coerenti, e che al menomo urto si distaccano gli uni dagli altri. Il sale marino, quando è puro, non assorbe umidità dall'aria fuorchè quando questa è ricca assai di vapore acquoso. Esso si fa in tal modo umido alla superficie, ma non si liquefa come fanno i corpi che diconsi deli-

quescenti. In un' atmosfera secca esso perde l' acqua che avesse preventivamente assorbita (1).

I cristalli cubici ottenuti dalle soluzioni di sale marino evaporato lentamente, decrepitano se vengono scaldati, come ad esempio quando si gettano fra carboni incandescenti; i loro frantumi sono lanciati con forza qua e là per la subitanea evaporazione dell'acqua d'interposizione che essi contengono. Quando si voglia scemare questo inconveniente gioverà rompere i cristalli in polvere sottile prima di sottoporli all'azione del calore.

Il sal gemma presenta sovente il fenomeno singolare d' una decrepitazione alquanto viva quando si scioglie nell' acqua. Si trovò la cagione di questo fatto nella presenza di una sostanza gasosa, la quale, imprigionata e condensata in piccole cavità disseminate nella massa del sale, rompe le pareti di queste tosto che l'azione dell' acqua sciogliente le ebbe convenientemente assottigliate; la succennata materia gasosa il cui volume equivale talvolta ad 1|2 del volume del sale, si riconobbe essere un miscuglio d' idrogeno puro, ossido di carbonio ed idrogeno protocarburato.

Per l' azione del fuoco, a calore cioè rosso vivo, il sale marino si fonde; a temperatura più elevata si volatilizza. Quando dopo la fusione viene abbandonato al raffreddamento, esso si rappiglia in massa la cui frattura è manifestamente cristallina.

Il cloruro di sodio trattato con un acido potente idratato si decompone con iscomposizione contemporanea dell'acqua, e fornisce acido cloridrico, mentre il suo sodio ossidato si combina coll'acido decomponente. Operano questa decomposizione gli acidi solforico, fosforico, borico, silicico, in presenza dell'acqua, ed a temperatura più o meno elevata, onde si forma solfato, fosfato, borato, o silicato di soda.

§. 459. — Il sale marino possiede una proprietà di gran valore, quella vogliam dire di preservare le sostanze vegetali ed animali dalla putrefazione. L'esperienza ha dimostrato che i legnami che si adoperano

(1) Il sale da cucina ordinario attrae l'acqua atmosferica assai meglio che il cloruro di sodio puro. Questo fatto si spiega dalla presenza di sali stranieri, quali sono il cloruro di calcio ed il cloruro di magnesio, ambidue sali deliquescenti, i quali si contengono nelle acque madri delle saline, e rimangono in parte aderenti ai cristalli sì che estraggono da queste ultime.

nelle miniere di sal gemma come armature e sostegni, si conservano inalterati anche per secoli. È cosa conosciuta altresì che i legni verdi imbevuti di soluzione satura di sale marino non si coprono di quelle muffe che tanto facilmente vi si sviluppano quando essi si abbandonano a sè in luoghi umidi. I vegetali alimentari, anche i più facili ad imputridirsi, quali sono i funghi, si preservano dalla putrefazione se tengonsi immersi in una satura soluzione di sale. La conservazione delle carni, e la loro preservazione dalla fermentazione putrida, sono fatti volgarmente conosciuti. I pesci stessi, così pronti ad imputridirsi, si conservano per dir così inalterati quando sono imbevuti di soluzione concentrata di sale marino, il quale ha comune la proprietà antisettica con molti altri sali, ma viene ad essi preferto a cagione della sua salubrità, e dell' abbondanza con cui lo si può procacciare.

Necessario all'economia animale il sale marino è da considerarsi altresì come un mezzo con cui si rende più facile la digestione degli alimenti, e l'uso di tal condimento è generale presso tutte le nazioni. L'esperienza dimostrò altresì che l' uso del sale marino torna di grande utilità al bestiame, specialmente ai ruminanti, i quali ne sòno avidissimi.

Dicemmo fin da principio che il sale marino è assimilato dalle piante le quali vegetano nelle acque marine. Anche le piante terrestri possono impunemente vegetare in un suolo che contenga piccola quantità di sale marino, che anzi vi prosperano: se tuttavia troppo abbondi il sale in un terreno coltivo, le piante terrestri vi periscono. Lo spargere il sale sopra un terreno era presso gli antichi egual cosa che condannarlo a perpetua sterilità.

§. 460. — Il cloruro di sodio sciogliendosi nell'acqua vi produce un abbassamento di temperatura sensibile sì, ma minore assai di quello che si produce dal cloruro di potassio. Accurati sperimenti di Gay-Lussac hanno rivelato che sciogliendo 50 gr. di cloruro di potassio in 200 gr. d'acqua, la temperatura della soluzione compiuta si trova inferiore alla temperatura iniziale di 11°,4, e che un egual peso di cloruro di sodio sciogliendosi in egual quantità d'acqua vi produce un abbassamento di soli 1°,9. Non è a dirsi che nell'eseguire questo sperimento è d'uopo che il sale e l'acqua abbiano prima della soluzione la medesima temperatura.

Su questo fatto semplicissimo si appoggia un metodo ingegnoso che fu proposto dallo stesso Gay-Lussac per riconoscere quanto di potassa e quanto di soda si contenga in un misto di queste due basi, sieno esse allo stato di causticità, sieno esse combinate coll'acido carbonico, o con un altro acido che possa essere discacciato dall'acido cloridrico: di questo procedimento alcalimetrico diremo in altra occasione.

Sodio e bromo. Bromuro di sodio NaBr=1287.

§. **461.**—Si ottiene come il bromuro di potassio, saturando bromo con soda caustica (§. 405). È capace di cristallizzare tanto in tavole esagonali con 4 eq. d'acqua (NaBr+4HO), quanto in cubi anidri.

Sodio e iodio. Ioduro di sodio, NaI.=1873.

§. **462.** — Si ottiene direttamente come il bromuro saturando soluzione di iodio con soluzione di soda caustica.

Si trova questo sale bello e formato nelle acque madri dalle quali si separarono i varii sali delle sode dei *vareck*. Esso è composto in 100 parti da

Sodio	15,32
Iodio	84,68
	100,00

ossia da 1 equiv. di sodio =287 ed 1 equiv. di iodio =1586.

Questo sale cristallizzando a basse temperature si conforma in tavole esagonali, le quali contengono 4 equiv. d'acqua, ma se la cristallizzazione ha luogo a temperatura superiore a +50°, prende la forma cubica, e cristallizza anidro.

Esso è nel novero dei sali più solubili: 100 parti d'acqua ne sciolgono 173 parti a temperatura +14°. L'alcool lo scioglie esso pure con facilità.

Il ioduro di sodio si liquefa a temperatura non molto elevata: il calore nol decompone se trovasi esclusa l'aria: in contatto di questa, e sotto l'influenza del calore, esso si decompone in parte, assorbe ossigeno, perdendo una quantità equivalente di iodio, e prende una reazione sensibilmente alcalina. Il calore rosso lo volatilizza meno facilmente tuttavia che il ioduro di potassio.

Soda ed acido carbonico.

§. **463**. — La soda caustica idratata abbandonata al contatto dell'aria si converte in carbonato attraendone a sè lentamente l'acido carbonico. Una corrente di questo gas condotta entro una soluzione di soda caustica ne è prontamente assorbita. Ha adunque la soda come la potassa una forte affinità per l'acido carbonico.

Si conoscono tre carbonati di soda: nel 1°, che è il meno ricco d'acido carbonico, 1 equiv. di soda è saturato da 1 equiv. d'acido; esso appellasi *carbonato neutro*; nel 2°, 1 equiv. di soda sta unito ad 1 e 1[2 equiv. d'acido, onde il suo nome di *sesquicarbonato di soda:* nel 3° finalmente, che si dice *bicarbonato di soda,* 1 equiv. di base è saturato da 2 equiv. d'acido.

Carbonato neutro di soda $NaO,CO^2=662$.

§. **464**. — Le piante vegetanti sulle sponde del mare Mediterraneo, del mare Caspio, dell'oceano Atlantico, e che prendono nutrimento da un suolo ricco di soda, assimilano questa base, la quale come la potassa delle piante che crescono sul continente, si rinviene in esse salificata da acidi vegetali.

L'abbruciamento di queste piante fornisce una cenere che chiamasi *soda naturale,* da cui per via di opportune operazioni si estrae il carbonato di soda.

Le ceneri delle piante che vegetano nell'acqua stessa del mare contengono esse pure carbonato di soda, ma in mescolanza con una

grandissima proporzione d'altri sali e specialmente di cloruro di sodio.

Per lungo tempo la soda ottenuta dall'incineramento delle piante dei paesi marittimi fu la sola che soccorresse ai bisogni dell'industria; ma in sullo scorcio dello scorso secolo, i sigg. Leblanc e Dizé, giunsero a risolvere uno dei più importanti problemi di chimica industriale, quello cioè della fabbricazione del carbonato di soda col mezzo del cloruro di sodio. Il loro procedimento consiste nel convertire il cloruro di sodio in solfato di soda, e nel cangiar questo in carbonato, calcinandolo in mescolanza con proporzioni convenienti di carbone e di carbonato di calce. Il metodo suggerito e praticato da questi distinti manifattori fu tosto riconosciuto siccome fecondo di ottimi risultamenti, e venne in seguito generalmente adottato dai manifattori, e si conserva tuttora, per dir così, inalterato ed in niuna parte diverso da quanto prescrissero i suoi inventori. Mercè di questi procedimenti scemò grandemente l'importanza ed il valore delle sode naturali, alle quali generalmente si sostituiscono al presente le sode preparate artificialmente.

L'estrazione della soda dalle ceneri delle piante marittime, e specialmente la fabbricazione della soda artificiale, sono industrie delle quali sarebbe intempestivo il discorrere al presente.

§. **465.** — Il carbonato di soda è un sale bianco, di sapore leggermente alcalino e salso ad un tempo. È assai solubile nell'acqua, e la sua solubilità cresce col crescere della temperatura. 100 parti di acqua ne sciolgono

7,08 parti a . . .	0°
16,66	+10
25,93	20
30,83	25
35,90	30
48,50	104,6

La temperatura di +104,6 è quella di una soluzione satura e bollente di questo sale.

Quando una soluzione non molto concentrata di carbonato di soda si abbandona a spontaneo raffreddamento, si ottengono voluminosi cristalli, i quali contengono 62,90 % d'acqua di cristallizzazione. Questi sono assai solubili nell'acqua la quale, a caldo, ne scioglie un

peso eguale al suo, a freddo la metà del suo peso. Scaldati anche moderatamente essi si struggono nella loro acqua di cristallizzazione· un riscaldamento prolungato ed a temperatura del calore rosso, ne scaccia in totalità l'acqua e lo converte in carbonato di soda anidro. Questo si compone in 100 parti di

Soda	58,46
Acido carbonico . .	41,54
	100,00

La qual composizione corrisponde appunto a quella di un composto di 1 equiv. di soda =387 ed 1 equiv. di acido carbonico =275. Il carbonato idratato di cui abbiamo parlato ha in 100 parti

Carbonato di soda . .	37,05
Acqua	62,95
	100,00

La qual composizione corrisponde ad 1 equiv. di carbonato anidro =662, e 10 equiv. d'acqua =1125.

Questo sale esposto all'aria ad una temperatura di circa +12°,5 si sfiorisce, diventa opaco, e si converte in un idrato in cui per 1 eq. di carbonato di soda anidro =662, si trovano 5 eq. d'acqua =562,5 e che si compone da

Carbonato di soda . .	54,06
Acqua	45,94
	100,00

Se il sale cristallizzato con 10 equiv. d'acqua si abbandona a sfiorirsi spontaneamente in un'atmosfera la cui temperie sia di +37°,5, o se si mantiene per qualche tempo in un'atmosfera resa secca col mezzo dell'acido solforico, o finalmente se si evapora a temperatura tra +25° e +37° una soluzione concentrata di carbonato di soda, si ottiene un nuovo idrato, il più povero d'acqua, in cui 1 equiv. di sale =662 è combinato con 1 eq. d'acqua =112,5, e che contiene perciò in 100 parti

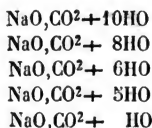
Carbonato di soda . .	85,47
Acqua	14,53
	100,00

Quando poi si faccia una soluzione concentrata a caldo di carbonato di soda, e quindi si raffreddi, o quando si strugga per l'azione del calore il carbonato a 10 eq. d'acqua, ed il liquido ottenuto si raffreddi, si ottiene un altro idrato, il quale per 1 eq. di sale contiene 8 eq. d'acqua, composto perciò in 100 parti da

Carbonato di soda . .	42,38
Acqua	57,62
	100,00

Si conosce ancora, e noi lo accenniamo soltanto, un carbonato di soda, il quale cristallizza con 6 equiv. d'acqua.

Abbiamo adunque cinque idrati di carbonato di soda, dei quali le formole sono

$$NaO,CO^2+10HO$$
$$NaO,CO^2+8HO$$
$$NaO,CO^2+6HO$$
$$NaO,CO^2+5HO$$
$$NaO,CO^2+HO$$

Il carbonato di soda deacquificato pel calore è bianco, trasparente, ha la densità =2,4659; ha reazione alcalina meno forte di quella del carbonato di potassa, di cui è sensibilmente più fusibile. Le sue reazioni sono, per dir così, identiche a quelle del carbonato di potassa, a cui bene spesso si sostituisce.

§. **466.** — Le soluzioni di carbonato di soda sono più dense dell'acqua distillata, e la loro densità è tanto maggiore quanto maggiore è la quantità di carbonato che esse contengono. La seguente tavola potrà consultarsi dal chimico manifattore quando gli occorra di giudicare della ricchezza d'una soluzione di questo sale, supposto che in essa non trovisi sciolta altra sostanza straniera.

TAVOLA *delle densità delle soluzioni di carbonato di soda, e delle quantità di carbonato di soda anidro che esse contengono* — Secondo TÜNNERMANN.

Densità	Carb. di soda in 100	Densità	Carb. di soda in 100
1,1816	14,880	1,0847	7,440
1,1748	14,508	1,0802	6,768
1,1698	14,136	1,0757	6,396
1,1648	13,764	1,0713	6,324
1,1598	13,392	1,0669	5,972
1,1549	13,020	1,0625	5,580
1,1500	12,648	1,0578	5,208
1,1452	12,276	1,0537	4,836
1,1404	11,904	1,0494	4,464
1,1356	11,532	1,0452	4,092
1,1308	11,160	1,0410	3,720
1,1261	10,788	1,0368	3,348
1,1214	10,116	1,0327	2,976
1,1167	10,044	1,0286	2,504
1,1120	9,672	1,0245	2,232
1,1074	9,300	1,0204	1,850
1,1028	8,928	1,0163	1,488
1,0982	8,556	1,0121	1,116
1,0937	8,184	1,0081	0,744
1,0892	7,812	1,0040	0,372

La quantità di carbonato di soda contenuta in una soluzione potrà pure determinarsi col mezzo dei procedimenti d'alcalimetria che già abbiamo più volte accennati, e che si fondano sulla facoltà della soda di saturare gli acidi, facoltà che in essa risiede tuttochè sia combinata coll'acido carbonico. Una soluzione di carbonato neutro di soda presenta, quando si saturi con un acido (il solforico ad esempio), gli stessi fenomeni che già dicemmo osservarsi nella saturazione del carbonato neutro di potassa (§. 417).

Quando pertanto ad un volume determinato di soluzione di carbonato di soda colorata con tintura di tornasole si aggiunga acido

solforico di concentrazione conosciuta, e si misuri esattamente il volume che se ne impiegò per produrvi la tinta rossa schietta, si potrà dal volume di questo dedurre quanto di soda si conteneva nella soluzione saturata, e quanto perciò di carbonato di soda supposto anidro. Ritengasi che 612,5 d'acido solforico monoidratato saturano esattamente 387 di soda caustica, corrispondenti a 662 di carbonato di soda.

Si potrà altresì ricorrere al saggio già da noi descritto col mezzo dell'acido cloridrico e del carbonato di calce (§. 454) purchè si ritenga che 625 di carbonato di calce corrispondono a 662 di carbonato di soda.

Il carbonato di soda è impiegato nelle arti chimiche per molte operazioni industriali. Così esso si adopera dai saponai nella preparazione del loro liscivio caustico; dagl'imbiancatori delle tele, dai fabbricanti di cristalli ecc.

Bicarbonato di soda. $NaO,2CO^2=937$.

§. **467.** — Se in una soluzione alquanto concentrata di carbonato neutro di soda si fa pervenire una corrente d'acido carbonico, dopo breve tempo si scorgono formarsi in seno al liquido numerosi e minuti cristallini di bicarbonato di soda.

La formazione di questo sale è facile a comprendersi: essa è l'effetto della fissazione di 1 eq. d'acido carbonico (CO^2) sopra 1 eq. di carbonato di soda neutro NaO,CO^2, onde risulta il sale $NaO,2CO^2$, il quale però nell'atto della sua formazione si combina con 1 equiv. di acqua $=112,5$; onde la sua formola dev'essere $NaO,2CO^2+HO$. La sua composizione risulta pertanto in 100 parti da

Soda	36,87
Acido carbonico . .	52,50
Acqua.	10,63
	100,00

I cristalli che si depongono hanno forma granosa: una parte di essi aderisce al tubo che porta l'acido carbònico, e vi genera facilmente

ostruzione; quindi è che torna indispensabile che ampio sia il suddetto tubo: perciò conviene adottare la disposizione dell'apparecchio che già fu descritto quando parlammo della preparazione del clorato di potassa (§. 438).

La reazione è terminata quando l'acido carbonico cessa di essere assorbito, e cessa la precipitazione dei cristalli. Questi si separano dall'acqua madre e si lavano con poca acqua distillata, con che si ottengono puri. L'acqua madre ritiene quei sali solubili che l'acido carbonico non precipita, e che potrebbero per avventura trovarsi nel carbonato di soda impiegato.

Si può altresì assai facilmente ottenere bicarbonato di soda collocando cristalli di carbonato neutro di soda (NaO,CO^2+10HO) entro un recipiente in cui si faccia giungere una corrente d'acido carbonico. Il gas è assorbito dai cristalli, i quali a misura che si convertono in bicarbonato perdono 9|10 della loro acqua di cristallizzazione, la quale, abbandonandoli, li lascia porosi e leggieri, e trascina con sè in soluzione i sali stranieri che il carbonato impiegato poteva contenere.

§. **468**. — Il bicarbonato di soda si trova in alcune acque minerali ricche d'acido carbonico quali sono quelle di Vichy, di Carlsbaden ed altre, e loro comunica proprietà medicamentose di grande valore nella cura di alcune infermità.

È il bicarbonato di soda un sale di sapore debolmente alcalino; non arrossa la tintura di curcuma, ma opera come gli alcali sopra la tintura di tornasole arrossata dagli acidi. È poco solubile nell' acqua; 100 parti di questa ne sciolgono a 0° parti 8,95, a +10° ne sciolgono 10,04, a +20° 11,15, a +30° 12,24, a +50° 14,45, e 16,69 a +70°. A questa temperatura trovasi il massimo limite di solubilità di questo sale, il quale per maggior calore si decompone perdendo acido carbonico, e convertendosi in sesquicarbonato ed in carbonato neutro. Esposto all'aria esso perde, ma lentamente, una parte del suo acido carbonico: all'aria umida si converte a poco a poco in carbonato neutro NaO,CO^2 e si combina con 5 eq. d'acqua.

Il bicarbonato di soda ha come il bicarbonato di potassa la proprietà di non precipitare alcune tra le basi le quali sono precipitate dai carbonati neutri (come ad esempio la magnesia, la calce), delle quali i bicarbonati sono solubili.

§. **469.** — Il bicarbonato di soda ha usi ristretti assai nelle arti, dei quali ci occorrerà di dire ulteriormente. Ma in iscambio è annoverato tra le sostanze medicamentose di manifesta efficacia e salutare in molte infermità. Al bicarbonato di soda debbono specialmente la loro rinomanza le acque di Vichy in Francia. Usasi pure il bicarbonato di soda sotto forma di pastiglie, molto lodate per la loro azione sugli organi digerenti, dei quali le funzioni si agevolano per esso. La considerevole consumazione che si fa per gli usi succennati del bicarbonato di soda, fece nascere un'industria chimica, la fabbricazione cioè in grande di questo sale, industria la quale con molto vantaggio si stabilì a Vichy, e che vantaggiosa riuscirebbe dovunque si abbiano sorgenti naturali abbondanti d'acido carbonico. Ecco in qual modo nell'accennata regione di Francia si proceda per ottenere a buon conto questo sale.

Si sceglie uno di quei luoghi assai frequenti in quel paese, dai quali scaturisce in abbondanza acqua minerale ed insieme gas acido carbonico; quivi si stabilisce una specie di pozzo (*fig.* 261) in cui

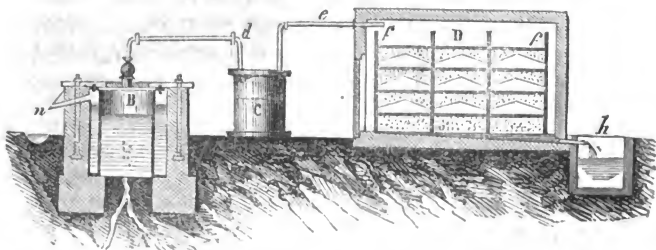



fig. 261

si capovolge una campana metallica B; dalla parte superiore di questa, parte un tubo *d*, il quale incurvandosi in giù penetra in un apparecchio di lavatura C, dalla cui volta parte un altro tubo *e* il quale conduce l'acido carbonico in contatto col carbonato di soda. La campana B è tenuta immersa nell'acqua, e fissa in questa situazione per modo che essa non si sollevi tuttochè venga a riempirsi dal gas acido carbonico, il quale uscito dal suolo che lo fornisce, viene a raccogliersi in alto deprimendo l'acqua della campana

e sforzando l'acqua del pozzo a sollevarsi: questa esercita una pressione sul gas acido carbonico raccolto, e lo costringe ad uscire pel tubo *d*. Un'apertura *n* praticata nella parete del pozzo serve a dare uscita all'acqua quando di troppo in esso si solleva.

L'acido carbonico lavato è condotto, come dicemmo, in una camera la quale è figurata in D: in essa si trovano disposti gli uni sopra gli altri parecchi telai sui quali stanno tese tele poco fitte o reticelle; sopra queste si colloca carbonato di soda cristallizzato, disposto a strati alti da 6 ad 8 centimetri.

Sovra ciascun telaio (meno il primo *ff*) è collocato un piano di legno disposto a modo di tetto, che lo protegge dal liquido che sovr'esso cadrebbe dal sale del telaio sovrapposto durante la reazione dell'acido carbonico. Infatti a misura che quest'acido reagisce sopra i cristalli di carbonato, questi convertendosi in bicarbonato abbandonano acqua di cristallizzazione, la quale carica d'una certa quantità di questo sale, e di quelli che lo rendono meno puro, gocciola attraverso la tela, e cadrebbe sullo strato sottoposto senza la disposizione accennata. Il pavimento della camera è inclinato verso uno degli angoli, per modo che il liquido che vi cade è condotto naturalmente ad esso, e quivi è ricevuto in un canaletto che lo versa in un serbatoio *h*.

L'acido carbonico non assorbito in una prima camera si conduce in una seconda ed in una terza camera contenenti esse pure carbonato di soda neutro, e vi s'impiega alla parziale conversione del carbonato in bicarbonato. Compiuto il lavoro della prima camera si dirige l'acido carbonico nella seconda; si toglie il bicarbonato dalla prima, e si carica di nuovo carbonato neutro, su cui ora giunge l'acido carbonico superstite alla saturazione che si opera nella camera seconda; così si va mano mano cangiando la via all'acido, e facendo sì che sempre vi sia in una delle camere carbonato neutro che si satura interamente, e nelle seguenti altre carbonato che assorbe l'eccedente acido non fissato nella camera in cui esso giunge direttamente. I telai contenenti il bicarbonato così prodotto si trasportano in una camera, dove col mezzo di una corrente d'acido carbonico e d'una temperatura di +40° incirca, si essica il sale, e si dispone ad essere messo in commercio.

L'acqua di cristallizzazione separata durante la saturazione si adopera a bagnare le nuove cariche di carbonato neutro: il carbonato che esse contengono passa a sua volta allo stato di bicarbonato.

Tale è il procedimento con cui si prepara il bicarbonato di soda a Vichy. Nei paesi che producono vino in abbondanza, si potrebbe con apparecchi simili al descritto trarre partito dell'acido carbonico che si sprigiona dal mosto in fermentazione.

§ 469. Il bicarbonato di soda, siccome dicemmo, si altera sensibilmente quando si lascia per lungo tempo esposto all'aria, specialmente se umida, e perde una parte del suo acido carbonico. Inoltre egli può accadere che esso non sia preparato a dovere, e sia meno ricco d'acido carbonico che non debbe essere di fatto. Gioverà adunque in molte circostanze il poter riconoscere se esso sale sia puro e ben preparato. A tal fine se ne pesano esattamente 5 grammi, i quali s'introducono in un tubo di vetro A (*fig.* 262) che si possa scaldare a calore rosso, ed a cui, col mezzo di un buon turacciolo,

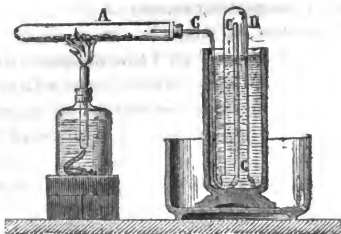



fig. 262

si unisce un tubo piegato CC, il quale penetra fino al fondo di un ampio bicchiere pieno d'acqua, quindi si rivolge in alto e si termina col suo orifizio libero a fior del liquido. Sovra di questo estremo si capovolge una campana graduata D della capacità di 1 litro, la quale è ripiena in gran parte d'acqua, ma contiene altresì uno strato di parecchi centimetri d'olio. La campana essendo capovolta, l'olio va ad occuparne il fondo a cui giunge l'estremo del tubo CC. Così essendo disposto l'apparecchio, si scalda il sale nel tubo A con una lampada a spirito. L'acido carbonico se ne sviluppa e viene a raccogliersi nella campana D: quando lo svolgimento del gas cessò, si colloca la campana graduata a tale altezza nel bicchiere che il liquido che essa contiene sia di livello con l'acqua esterna, quindi si

osserva qual sia il volume del gas raccolto. Se il sale su cui si operò era puro bicarbonato di soda, il volume dell'acido carbonico deve ascendere a 662 cent. cubi incirca. Se il volume suddetto riesce minore se ne dedurrà facilmente la quantità di bicarbonato a cui esso corrisponde; perciocchè 662 centimetri cubi corrispondono a 5 grammi, ossia 132 cent. cubi corrispondono ad 1 gramma di bicarbonato (1). La ragione per cui all'acqua della campana si aggiunge lo strato d'olio, sta nell'essere questo liquido dotato di poca o nissuna azione sciogliente sull'acido carbonico.

§. 470. — Il bicarbonato di soda è impiegato nella fabbricazione estemporanea delle acque carboniche, colle quali si imitano le acque acidule carboniche naturali. Già dicemmo in altra occasione che l'acido carbonico si scioglie assai facilmente nell'acqua e che tanto più esso si dimostra solubile quanto più valida è la pressione a cui si assoggetta in contatto del liquido sciogliente.

Su questo principio si fonda la costruzione di tutte le macchine per fabbricare acque gasose, ed i procedimenti che si seguono per questa fabbricazione di cui abbiamo parlato diffusamente altra volta (§. 176 e seg.). Ma le acque carboniche non sempre si possono facilmente procacciare da chi è lontano dalle grandi città, nelle quali sono stabilite le officine, ond'è che riesce sommamente vantaggioso il poterle preparare estemporaneamente ed a volontà.

Il mezzo il più speditivo consiste nel prendere una bottiglia di pareti robuste della capacità incirca di 1 litro, riempirla quasi in totalità con acqua fresca, poi versarvi entro 14 gr. di bicarbonato di soda, e 16 gr. d'acido tartarico cristallizzato (2). Questa mescolanza vuole essere fatta con grande rapidità, e tosto dopo si deve chiudere la bottiglia con un ottimo turacciolo di sovero, e legare

(1) Un eq. di bicarbonato di soda $=1049,5(NaO,2CO^2+HO)$ fornisce 1 eq. d'acido carbonico $=275(CO^2)$, dal che si deduce che 5 grammi di bicarbonato forniscono grammi 1,310 d'acido carbonico: e poichè 1 litro d'acido carbonico pesa grammi 1,977, così i grammi 1,310 d'acido carbonico rappresentano litri 0,662.

(2) La quantità d'acido tartarico qui consigliata è maggiore di quella che si richiederebbe per decomporre il bicarbonato di soda, quel tanto che sopravvanza sciolto nell'acqua le comunica una grata acidità, che maschera il sapore del tartrato di soda. L'addizione di una conveniente quantità di zucchero dà al liquido in tal guisa preparato il sapore di una buona limonata.

questo fortemente al collo della medesima con una robusta funicella. La reazione tra l'acido ed il bicarbonato si fa immediatamente; l'acido carbonico si sviluppa in seno al liquido e vi si scioglie. Compiuta la reazione, tutto essendo disciolto il bicarbonato di soda, trovasi la bottiglia ripiena di un liquido che non appena si rimuove il turacciolo, entra in viva effervescenza, che ha sapore acidulo grato, ed è simile in quanto alle sue proprietà alle acque carboniche naturali.

Questa preparazione la quale torna grandemente pronta e comoda per molti casi, e che è usata anche nella medicina, ha tuttavia un inconveniente, quello cioè di fornire un liquido il quale, oltre all'acido carbonico, contiene tartrato di soda, che gli comunica un sapore non sempre gradito, ed un'azione leggermente purgante. Ad evitare questo inconveniente si giunge facilmente coll'uso di quelle macchine portatili, le quali sono così disposte che il misto di bicarbonato di soda ed acido tartarico non si mesca all'acqua, la quale si deve saturare d'acido carbonico. Molte di così fatte macchine si sono inventate e proposte in questi ultimi tempi, nè crediamo conveniente il passarle tutte a rassegna; ma reputiamo opportuno il descrivere particolarmente quella che fu inventata da Briet, la quale per la solidità della costruzione, per la facilità colla quale si adopera, e per la bontà dei risultamenti, si procurò una giusta estimazione, ed avrà forse per lungo tempo il sopravvento sulle altre sue rivali.

L'apparecchio di Briet si compone di due recipienti A e B uno più piccolo che l'altro (*fig.* 263, 1 e 2), ambidue di cristallo e di pareti capaci di resistere alla pressione di parecchie atmosfere. Ambidue sono muniti di un'armatura di stagno che ne involge il collo; l'armatura del minor vaso è lavorata a vite maschia, la quale è ricevuta da una madrevite scolpita nell'interno del collo del recipiente maggiore. Il collo del recipiente minore riceve a giusto fregamento un tubo *dd, d'd'* (*fig.* 264) destinato a stabilire una comunicazione tra i due recipienti. Questo tubo, esso pure di stagno, è aperto ad uno dei suoi estremi, quello che deve essere ricevuto dal maggior recipiente: esso s'involge dall'altro ad un tubo od astucchio *ee'*, che gli è concentrico, e le cui pareti stanno discoste dalle sue di alcuni millim. L'estremo inferiore dell'astucchio è chiuso, ma le sue pareti sono traforate da 8 a 10 forellini di un millimetro di diametro *f*. L'estremo suo superiore si unisce in *a* a vite ad un orlo sporgente da un altro tubo *c,c'* concentrico pure

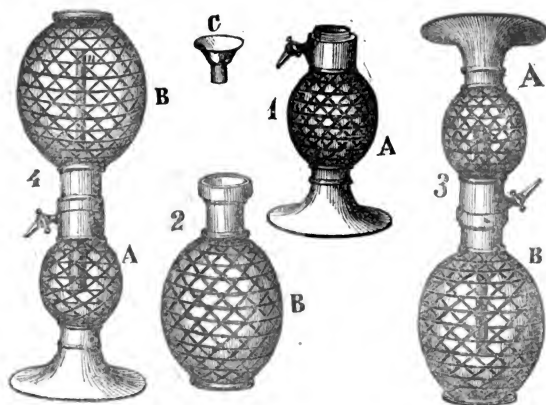



fig. 263

al primo *d d*, *d'd'*, il quale superiormente si chiude in *b b'* da una lastrella d'argento traforata dal basso in alto da numerosi forellini quasi capillari, destinati a dar passaggio all'acido carbonico dal recipiente minore al maggiore. Il recipiente maggiore ha una capacità di circa 1 litro e 50 cent. cubi, il minore di circa 150 cent. cubi. Il collo del recipiente inferiore è munito di una chiavetta, la cui interna apertura comunica colla capacità del recipiente maggiore quando l'apparecchio è in azione.

fig. 264

Per caricare questo apparecchio si colloca su d'una tavola il serbatoio minore, (A 1) il quale è munito di un piede ampio e pesante di porcellana, e dentro di esso col mezzo di un imbuto C, s'introducono ridotti in polvere 18 gr. di acido tartarico, e 22 gr. di bicarbonato di soda ; d'altra parte si riempie d'acqua il recipiente maggiore e si colloca sulla medesima tavola, appog-

giandovelo sul suo fondo che a tal uopo è compianato (B 1), si adatta al collo del recipiente minore il tubo munito del suo astucchio, ciò fatto si capovolge il recipiente minore sopra il maggiore, in cui s'introduce, immergendosi nell'acqua la porzione libera del tubo. Allora si vitano insieme i due recipienti (n° 3) l'unione dei quali si rende perfetta mercè di un cuscinetto di gomma elastica, su cui va ad appoggiarsi l'orlo del collo del recipiente minore. Fino a questo punto nissuna reazione si determinò tra l'acido tartarico ed il bicarbonato di soda. Affinchè da essi si sviluppi acido carbonico è mestieri capovolgere l'apparecchio così disposto, e collocarlo come si scorge nella figura al n° 4. Si osservi che il tubo sporgente nel maggior recipiente non giunge fino al fondo di questo, ma solo a qualche centimetro di distanza. Questa disposizione fa sì che non appena ebbe luogo il rivolgimento dell'apparecchio, una certa quantità d'acqua passa nel tubo di comunicazione, e pei fori dell'astucchio che ne involge l'estremo inferiore fluisce nel minor recipiente a bagnare il miscuglio, dal quale tosto si sprigiona l'acido carbonico. La quantità d'acqua che passa nel recipiente minore è, come si scorge, limitata dall'altezza a cui giunge il tubo nel recipiente maggiore, poichè niun efflusso d'acqua è per esso possibile, quando il suo estremo superiore affiora esattamente il liquido, che si portò a quel livello per l'operato passaggio nel recipiente minore.

L'acido carbonico che si sprigiona, per la sua elasticità si sforza di uscire dallo spazio ristretto in cui si svolge, facendosi strada per lo spazio compreso tra il tubo *dd* e l'astuccio che lo involge, e pei sottili forellini che chiudono superiormente l'astucchio, e venendo in contatto dell'acqua in cui esso tosto si scioglie.

A favorire la reazione giova agitare di quando in quando l'apparecchio movendolo alquanto in giro perchè si mescano più facilmente l'acido ed il bicarbonato di soda. Affinchè poi l'acqua si saturi per quanto è possibile con prontezza, giova adoperarla a bassa temperatura, aggiungendole all'uopo alquanto ghiaccio.

La reazione essendo compiuta, torna facile spillare acqua, aprendo la chiave di cui va munito il collo del recipiente inferiore. L'acqua ne esce con impeto, spinta quale è dalla elasticità del gas ristretto entro gli angusti limiti dell'apparecchio.

L'acqua così preparata non ha sapore veruno fuori che quello acidetto che le comunica l'acido carbonico sciolto; essa può estrarsi

a poco a poco senza che menomamente perda della sua forza, essendo costantemente sotto una valida pressione, che non permette all'acido che la satura di estricarsene.

La capacità dell'apparecchio, è di litri 1,200; la quantità di bicarbonato di soda, è di gr. 22, i quali forniscono litri 5,831 d'acido carbonico, onde si comprende che l'acqua in tali condizioni preparata riesce satura a 5 volumi incirca d'acido carbonico, ed esercita sulle pareti dell'apparecchio, una pressione che equivale presso a poco a 4 atmosfere, alla quale facilmente resistono le pareti di cristallo dei due serbatoi, la cui spessezza è di parecchi millimetri. L'inventore tuttavia coperse i due serbatoi di una reticella proteggitrice di giunco o di filo di ferro, la quale è destinata a far sì, che se per caso le pareti dell'apparecchio venissero a rompersi, ciò non succeda con danno di chi opera, ed i pezzi non vengano lanciati con forza tale da poter nuocere (1).

SESQUICARBONATO DI SODA. $2NaO,3CO^2=1599$.

§. **471**. — In questo sale 1 equiv. di soda sta combinato con 1 1|2 equiv. d'acido carbonico, od in altri termini esso risulta da 2 equiv. di soda e 3 equiv. d'acido. La sua formola pertanto è $2NaO,3CO^2$.

È questo un corpo che già gli antichi conobbero sotto la denominazione di Natron; esso è un naturale prodotto di molti paesi specialmente dell'Egitto, dell'Ungheria, dell'America. Nell'Egitto, e particolarmente nella parte occidentale del Delta, trovansi molti laghi, il cui fondo è costituito da un terreno calcare; l'acqua loro contiene cloruro di sodio, solfato di soda, e sesquicarbonato di soda. Nella stagione estiva l'evaporazione dell'acqua fa sì che il loro fondo si cuopra di uno strato salino, che facilmente si estrae, ed è quasi per intero di sesquicarbonato di soda.

(1) Alcuni di questi apparecchi sono muniti di un involto metallico a doppia parete, che abbraccia il recipiente superiore, e che può riempirsi di ghiaccio, affinchè l'acqua da saturarsi si conservi sempre a bassa temperatura.

Nella parte settentrionale dell'Africa, presso Fessan, nella provincia di Sukena, si trova il sesquicarbonato di soda in massi cristallini, insieme con solfato di soda; a questa naturale produzione, si dà il nome di Trona. Questa stessa sostanza s'incontra pure nelle vicinanze di Smirne, nella Tartaria, nell'Indostan, nella Siberia. L'Ungheria presso Debreczin e Grosswardein, offre pure numerosi laghi, i quali, svaporandosene l'acqua nel caldo estivo, forniscono sesquicarbonato di soda chiamato colà col nome di Szekso. Al sesquicarbonato di soda debbesi pure riferire la produzione che si ricava da laghi sodiferi del Messico, dalla Colombia nell'America Meridionale presso a Merida, e che si conosce sotto la denominazione di Urao.

Si può artificialmente preparare il sesquicarbonato di soda, facendo bollire per lungo tempo una soluzione di bicarbonato di questa base. L'azione del calore ne discaccia 1|4 della totale quantità di acido carbonico che esso contiene, onde rimane per residuo 1 equiv. di soda combinato con 1+1|2 equiv. d'acido carbonico.

§. **472.** — È questo un sale che cristallizza in piramidi irregolari a quattro facce, ha sapore alcalino, non si sfiorisce all'aria, si scioglie nell'acqua più facilmente che il bicarbonato, meno che il carbonato neutro. Il calore lo decompone, ne discaccia 1|3 dell'acido carbonico e lo muta in carbonato neutro. È facile ottenerlo cristallizzato, facendone una soluzione molto concentrata a caldo, e quindi abbandonandola al raffreddamento, ovvero aggiungendo alcool alla sua soluzione modicamente concentrata. I suoi cristalli hanno forma d'aghi e contengono acqua di cristallizzazione. La loro formola è

$$2NaO,3CO^2+3HO.$$

Il sesquicarbonato di soda è bene spesso in commercio misto insieme al bicarbonato, per alterazione a cui questo soggiacque, o pel modo imperfetto di saturazione. Esso contiene meno acido carbonico che il bicarbonato, e meno vantaggiosamente si presta alla preparazione delle acque carboniche, ed agli altri usi, ai quali quello si destina. Il sesquicarbonato naturale o Natron, e le altre specie affini d'America e d'Africa che abbiamo più sopra menzionate, servono agli stessi usi ai quali si presta il carbonato di soda neutro, naturale od artificiale; nel loro impiego è d'uopo rammentare, contenere esse più acido carbonico che il carbonato neutro.

SODA ED ACIDO SOLFOROSO. SOLFITO DI SODA NaO,SO^2=787.

§. **473**. — Come la potassa, la soda si combina in due proporzioni coll'acido solforoso, onde nascono due sali distinti, uno il *solfito neutro* l' altro il *bisolfito*. Il primo contiene 1 equiv. di soda ed 1 equiv. d'acido solforoso, il secondo per 1 equiv. di soda contiene 2 equiv. d'acido. La loro composizione in 100 parti è adunque pel solfito neutro:

Soda	49,17
Acido solforoso. . .	50,83
	100,00

Pel bisolfito:

Soda	32,60
Acido solforoso . .	67,40
	100,00

Le quali composizioni corrispondono alle formole del solfito neutro NaO,SO^2, e del bisolfito $NaO,2SO^2$.

§. **474**. — Si faccia passare entro una soluzione di soda caustica una corrente d'acido solforoso, finchè più nulla non ne venga assorbito; si avrà una soluzione in cui la soda si troverà allo stato di bisolfito, combinata cioè colla proporzione maggiore possibile di acido solforoso. Si potrà ottenere il sale cristallizzato, evaporando la soluzione, e quindi raffreddandola.

In egual modo si ottiene bisolfito, operando sul carbonato di soda: in sul principio della reazione l'acido carbonico che è discacciato dall'acido solforoso non si sprigiona dal liquido, ma converte una parte di carbonato di soda in bicarbonato. Quando una metà della soda è allo stato di solfito, comincia a decomporsi il bicarbonato con assai viva effervescenza, la quale si continua fino a compiuta saturazione. Il bisolfito di soda $NaO,2SO^2$, forma cristalli irregolari, opachi, nei quali un equiv. di sale sta combinato con 1 equiv. d'acqua ($NaO,2SO^2+HO$): esposto all' aria perde una parte d' acido solforoso: è assai solubile nell' acqua, da cui l' alcool lo precipita

con forma granosa: il calore lo decompone, ne scaccia l'acqua ed in parte l'acido solforoso; per continuato riscaldamento esso si con verte in solfato di soda, ed in solfo che si volatilizza.

$$NaO,2SO^2,HO=NaO,SO^3+S+HO.$$

La facilità colla quale il bisolfito di soda perde del suo acido solforoso, fa sì che esso operi come decolorante sulle materie organiche, quasi che esso fosse una soluzione concentrata d'acido solforoso. Questo sale, se si sottoponga all'azione ossidante del cloro o dell'acqua regia, si converte in bisolfato di soda.

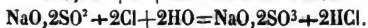
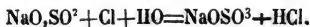
§. **475.** — Se ad una soluzione di bisolfito di soda, si aggiunge una soluzione di soda caustica, che contenga tanto di base quanto se ne contiene nella quantità di soluzione di bisolfito su cui si opera, si conseguisce il solfito neutro.

$$NaO,2SO^2+NaO=2NaO,SO^2.$$

Questo sale cristallizza in prismi obliqui, i quali contengono 58,83 0|0 d'acqua, ossia 10 equiv., e la cui formola è perciò NaO,SO^2+10HO. Essi facilmente si struggono nella loro acqua di cristallizzazione, sotto un moderato calore; a temperatura elevata si rigonfiano, perdono acqua e solfo e si mutano in solfato di soda con eccedenza di base. La reazione di questi cristalli è leggermente alcalina sopra la tintura di tornasole arrossata dagli acidi. Essi sono assai solubili nell'acqua, la quale a freddo ne scioglie 1|4 circa del suo peso, ed a caldo un peso maggiore del suo.

I corpi ossidanti, quali il cloro, l'acido nitrico, l'acqua regia, convertono questo sale in solfato di soda neutro.

§. **476.** — La reazione del solfito neutro e del bisolfito col cloro in presenza dell'acqua è importante nelle arti, specialmente nell'imbiancamento delle tele, e nella fabbricazione della carta. Se entro soluzione di cloro si instilla soluzione d'uno dei due solfiti menzionati, l'odore del cloro scomparirà immediatamente purchè bastevole sia la quantita del sale impiegato. Per 1 eq. di cloro si richiederà 1 eq. di solfito di soda che si convertirà in solfato; 1 eq. di bisolfito basterà per 2 eq. di cloro, i quali convertiranno il sale in bisolfato. In ambidue i casi il cloro si muterà in acido cloridico.

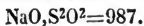
$$NaO,SO^2+Cl+HO=NaOSO^3+HCl.$$
$$NaO,2SO^2+2Cl+2HO=NaO,2SO^3+2HCl.$$

Quando pertanto si voglia togliere ogni traccia di cloro da una tela che sia stata imbiancata con questo agente decolorante, basterà immergerla in una soluzione di solfito o di bisolfito di soda. Versando soluzione d'uno di questi due sali in un bagno decolorante, si toglierà a questo ogni ulteriore azione. In ambidue i casi il liquido si fa acido, nel primo per formazione d'acido cloridrico libero; nel secondo per la generazione d'acido cloridrico e di bisolfato di soda ad un tempo. Egli è per questo modo di operare sui liquidi cloriferi, coi quali s'imbianca la filaccia, che il solfito di soda prese il nome di *anticloro* presso i fabbricanti di carta.

Per l'applicazione di cui abbiamo testè fatto parola, si prepara economicamente il solfito di soda facendo venire acido solforoso in contatto con cristalli di carbonato di soda a 10 equiv d'acqua. Il sale assorbe avidamente il gas solforoso, e la sua temperatura si eleva considerevolmente finchè dura la reazione. I cristalli perdono in parte la loro acqua di cristallizzazione, e si convertono in solfito di soda per lo più misto con carbonato di soda. L'acido solforoso si produce economicamente bruciando solfo in un piccol forno munito di un tubo alto un metro incirca, che determina un sufficiente tirante d'aria, e che conduce il gas acido in un recipiente in cui sono disposti i cristalli di carbonato di soda in guisa che l'acido facilmente li penetri e circoli liberamente tra essi.

Il solfito ed il bisolfito di soda debbono conservarsi in vasi chiusi, perciocchè si alterano pel lungo contatto coll'ossigeno, e si convertono in solfati.

L'acido solforoso, debole quale è nelle sue affinità per le basi, è scacciato dalle sue combinazioni dal maggior numero degli acidi. Mescendo pertanto ad un liquido acido una soluzione di uno dei due menzionati sali si ha svolgimento d'acido solforoso.

Soda ed acido iposolforoso. Iposolfito di soda.

$NaO,S^2O^2=987.$

§. **477.** — Si prepara questo sale nella stessa guisa che l'iposolfito di potassa (§. 425). Cristallizza in grossi prismi romboidali che non si guastano all'aria, e che contengono 5 equiv. d'acqua di

cristallizzazione. La loro composizione in 100 risulta adunque da:

Soda	24,97
Acido iposolforoso . .	38,73
Acqua.	36,30
	100,00

Scaldati essi si liquefanno nella loro acqua di cristallizzazione. Il calore li decompone, ne discaccia solfo e li converte in solfato di soda.

L'iposolfito di soda è assai solubile nell'acqua: la sua soluzione per lunga conservazione si altera deponendo solfo, mentre il sale si muta in solfito: se l'aria ha accesso al liquido, questo depone solfo e si converte in soluzione di solfato di soda.

L'iposolfito di soda, come gli altri iposolfiti solubili, sciolgono facilmente i sali d'argento i meno solubili, e l'ossido stesso d'argento; questa loro proprietà rende ragione dell'uso che si fa al presente dell'iposolfito di soda nella fotografia.

Soda ed acido solforico.

§. **478.** — La soda si combina in due proporzioni coll'acido solforico, e forma due sali distinti, il solfato neutro ed il solfato acido o bisolfato.

Solfato neutro di soda. $NaO,SO^3=887$.

§. **479.** — Il solfato neutro di soda. Si può ottenere purissimo, saturando carbonato di soda con acido solforico. La soluzione neutra, convenientemente evaporata, fornisce il sale elegantemente cristallizzato.

Questo sale che ha molta importanza nella chimica tecnica, non si prepara per via diretta che in casi speciali; ma si ottiene come

prodotto secondario, o come residuo di fabbricazione in molte operazioni industriali. Così ad esempio si ha solfato di soda come residuo della preparazione dell'acido cloridrico, (§. 284 e seg.) e di quella dell'acido nitrico col mezzo del nitrato di soda (§. 113). Nell'estrazione del sale marino dalle acque del mare, e da quelle di parecchie sorgenti salate, ottengonsi acque madri, dalle quali per opportuno raffreddamento, si separa solfato di soda, ingenerato dalla doppia decomposizione del solfato di magnesia e del sale marino. Egualmente è il solfato di soda il residuo della decomposizione doppia del solfato d'ammoniaca e del cloruro di sodio, operazione per la quale si ricava il cloridrato di ammoniaca, ecc.

La natura offre inoltre il solfato di soda bello e formato in parecchi luoghi. Così quasi esclusivamente si compone di questo sale il minerale che chiamasi *Thenardite*, sostanza che sfiorisce sul suolo di alcune regioni della Spagna. Molte acque minerali contengono di questo sale, quali sono le acque di Carlsbaden, di Pulna, ecc. Le piante dei litorali marittimi, dalle quali si estrae la soda naturale, contengono esse pure solfato di soda.

§. **480**. — Si conosce il solfato di soda allo stato anidro, ed a differenti gradi di idratazione. Una soluzione satura di questo sale, esposta ad una temperatura di $+33^0$ o $+40^0$ ed abbandonata a sè, fornisce cristalli, i quali non contengono acqua di cristallizzazione. La loro composizione in 100 risulta da:

Soda	43,63
Acido solforico . . .	56,37
	100,00

La loro formola è pertanto NaO,SO^3. Il loro peso specifico è $=2,6313$.

Quando per l'incontro si faccia una soluzione a caldo di solfato di soda, e si raffreddi a temperatura che sia tra $+15^0$ e $+30^0$, se ne ricavano cristalli, nei quali 1 equiv. di solfato è in combinazione con la massima quantità d'acqua con cui può combinarsi, ossia con 10 equiv. Cotesti cristalli sono trasparenti, prismatici di volume talvolta rimarchevole, ed hanno un sapore salso ed amaro ad un tempo. La loro densità è $=1,35$. La loro composizione in 100 parti risulta da:

Soda	19,23
Acido solforico . . .	24,85
Acqua	55,92
	100,00

La quale composizione si traduce nella formola NaO,SO^3+10HO.

Questi cristalli esposti all'aria si sfioriscono, si fanno opachi e si riducono in una polvere bianca, perdendo tutta la loro acqua di cristallizzazione, ossia 55,92 0/0 del loro proprio peso.

I cristalli summenzionati contenenti 10 equiv. d'acqua si liquefanno pel riscaldamento anche solo a +33°; a +37°,5 essi si fanno compiutamente liquidi, ma in seno alla loro massa si depongono cristalli di solfato di soda anidro.

Quando poi una soluzione di solfato di soda si raffredda a temperatura inferiore a +12°, se ne ottengono cristalli piramidali di quattro facce, i quali sono composti da 1 equiv. di solfato di soda anidro e 7 equiv. d'acqua (NaO,SO^3+7HO) ossia in 100 parti da

Solfato di soda . . .	52,97
Acqua	47,03
	100,00

il qual sale se in seno al liquido stesso in cui si depose venga ad essere portato alla temperatura di +15, si altera in un modo particolare, prendendo un'opacità lattiginosa, e convertendosi in un miscuglio di sale anidro e di sale a 10 equiv. d'acqua.

Il solfato di soda sottoposto a calore rosso si strugge; per raffreddamento si solidifica.

Il solfato di soda è insolubile nell'alcool; si scioglie per l'incontro assai bene nell'acqua. La sua solubilità in questo liquido è soggetta all'influenza della temperatura, e presenta una singolare anomalìa, che cioè, fino ad un certo segno, essa cresce rapidamente col crescere della temperatura, e si fa minore quando quel segno si oltrepassa. La seguente tavola darà a vedere chiaramente questo fatto:

Temperatura	Quantità di sale anidro sciolta in 100 parti d'acqua
0°	5,02
17,91	16,73
30,75	43,05
32,70	50,65
33,90	50,04
50,40	46,82
103,10	42,65

Così la temperatura +32°,70 è quella a cui la solubilità del solfato di soda è massima.

Il solfato di soda presenta in modo rimarchevole il fatto di cui abbiamo già parlato altra volta (§. 24). Una soluzione satura di questo sale fatta a caldo non cristallizza per raffreddamento se si preservi da ogni urto meccanico; ma non appena sopravviene una scossa, un urto vivo nella massa del liquido, immediatamente si solidifica per formazione di una massa di cristalli. Durante questa mutazione di stato, il liquido si porta spontaneamente a temperatura più elevata: il sale che cristallizza può essere idratato od anidro.

Si fa questa sperienza entro tubi di vetro chiusi ad un estremo, ed affilati dall'altro, i quali si riempiscono di soluzione satura e bollente di solfato di soda, e tosto si chiudono alla fiamma del cannello. Così preparati cotesti tubi possono raffreddarsi anche sotto lo zero, senza che vi si cristallizzi la soluzione; ma se si rompe l'estremo loro affilato per modo che l'aria irrompa nella loro cavità, immediatamente vi si determina la cristallizzazione, la quale è accompagnata da sensibile sviluppamento di calore.

Il solfato di soda è assai solubile nell'acido cloridrico, e nell'atto in cui si scioglie in questo liquido produce un abbassamento ragguardevole di temperatura. D'onde questo fenomeno provenga già il dicemmo altra volta (§. 62). Le proporzioni che danno miglior risultamento sono le seguenti:

Solfato di soda a 10 equiv. d'acqua	1500 gr.
Acido cloridrico del commercio	1200

Se si faccia questo miscuglio in un recipiente alquanto ampio, ed in esso si immerga interamente un cilindro metallico contenente acqua, questa si troverà in poco tempo compiutamente congelata.

Il sale di cui abbiamo finora tenuto discorso è uno dei prodotti chimici di maggior valore per l'industria, essendochè egli è per suo mezzo che si prepara il carbonato di soda artificiale, coi procedimenti che si descriveranno a suo tempo.

Bisolfato di soda $NaO,2SO^3=1387$.

§. 481. — Sciogliendo solfato di soda neutro entro acqua contenente tanto d'acido solforico che superi la quantità di questo acido che è contenuta nel solfato neutro impiegato, evaporando la soluzione a concentrazione bastevole perchè la cristallizzazione succeda a caldo, si ottiene il sale conosciuto sotto il nome di bisolfato di soda, in cui 1 equiv. di base è combinato con 2 equiv. d'acido ; esso prende cristallizzando una quantità d'acqua la quale rappresenta, secondo alcuni, 1 equiv., secondo altri 2 o 3 equiv.

Puossi ottenere anidro il bisolfato di soda versando sopra 10 parti di solfato di soda anidro, 7 parti d'acido solforico della densità di 1,85, e facendo fondere il sale a dolce calore, poi scaldando più fortemente finchè si giunge a calore rosso bruno, ed il sale è fuso e tranquillo. L'addizione dell'acido solforico al solfato neutro ha per primo effetto la sua conversione in bisolfato idratato che si può considerare come un composto di solfato di soda neutro e di solfato di acqua, NaO,SO^3+HO,SO^3. Durante l'evaporazione l'acqua che era in combinazione coll'acido solforico si sprigiona, talchè rimane come residuo il sale anidro $NaO,2SO^3$.

È questo un sale assai solubile nell'acqua, la quale a freddo ne scioglie la metà del suo peso, ma ne scioglie maggior copia a caldo. La sua soluzione fornisce per opportuno concentramento bisolfato idratato.

Il bisolfato anidro scaldato a calore rosso si decompone in solfato di soda neutro ed in acido solforico anidro, perciò questo sale si adopera nella preparazione dell'acido solforico anidro nei laboratorii, ed in grande nella fabbricazione dell'acido solforico di Nordhausen (v. §. 215).

SODA ED ACIDO NITRICO. NITRATO DI SODA, NaO,AzO^5=1062.

§. **482**.—Si può ottenere direttamente il nitrato di soda, saturando il carbonato di questa base con acido nitrico, e concentrando la soluzione finchè cristallizzi per raffreddamento.

Questo sale trovasi in gran copia nel commercio, e proviene dal Perù, dov'esso si trova formante uno strato più o meno alto, coperto da terreno d'alluvione e d'argilla. Cotesto deposito, che si estende per più di 100 leghe quadrate, si può considerare come una miniera inesauribile di questo sale. Simili depositi di nitrato di soda si rinvengono nella Spagna e nell'India.

Si ottiene nitrato di soda nella fabbricazione del nitrato di potassa, quando le acque madri contenenti nitrato di calce si trattano con carbonato di soda.

§. **483**. — Il nitrato di soda è compiutamente neutro, ha sapore freddo ed acre. È assai solubile nell'acqua, e diversamente solubile secondo le diverse temperature. Secondo le sperienze di Marc, esso sarebbe meno solubile alla temperatura ordinaria che a 0, ed anche a temperatura più bassa. Ecco la tavola di solubilità secondo il citato autore.

100 parti d'acqua sciolgono

a — 6°	63,1	di nitrato di soda
a 0	80,0	»
a + 10	22,7	»
a 16	55,0	»
a 119	218,5	»

Una soluzione di nitrato di soda depone per evaporazione o per raffreddamento eleganti cristalli romboedrici, la forma dei quali fu confusa con quella di un cubo, onde il sale prese il nome di *nitro cubico*, che esso conserva ancora in commercio. Già abbiamo detto come il nitrato di potassa possa in alcune speciali circostanze rivestire questa forma stessa, che esso tuttavia non conserva che precariamente. Il nitrato di soda, quasi prediligendo l'accennata forma cristallina, la conserva pertinacemente: è tuttavia possibile ottenerlo in cristalli

prismatici come quelli del nitrato di potassa; quando si fa una soluzione di parti eguali dei due nitrati dei quali discorriamo, in 1 volta e 1|2 il loro peso d'acqua bollente, e quindi si abbandona la soluzione a raffreddamento, si ricavano da questa cristalli prismatici, i quali hanno la forma del nitrato di potassa, e sono costituiti dai due sali contemporaneamente cristallizzati.

I cristalli di nitrato di soda sono anidri come quelli del nitrato di potassa, essi risultano dalla combinazione di 1 equiv. di soda =387 e di 1 eq. d'acido nitrico =675. La loro formola è perciò NaO,AzO^5. La loro composizione in 100 parti è indicata dai numeri seguenti:

Soda	36,43
Acido nitrico . . .	63,57
	100,00

§. **484.** — Questo sale si strugge ad elevata temperatura, col raffreddamento si rappiglia in una massa bianca; scaldato a calore rosso vivo si decompone, perde ossigeno, e si converte in nitrito di soda, il quale per più intenso calore fornisce azoto ed acido iponitrico.

Come il nitrato di potassa, questo sale si decompone allorchè si scalda convenientemente in contatto col carbone o con materie organiche: la reazione è accompagnata da viva combustione e deflagrazione, a cui dà alimento l'ossigeno dell'acido nitrico che si decompone, ed il cui azoto si svolge insieme coll' acido carbonico. La soda, separata dagli elementi dell'acido nitrico, si combina con l'acido carbonico che è generato dalla combustione del carbonio, e si muta in carbonato. Deflagrando con solfo, esso si converte in solfato di soda. La deflagrazione del nitrato di soda è assai meno energica di quella del nitrato di potassa. Un misto di 5 parti di nitrato di soda, 1 parte di solfo ed 1 di carbone, brucia lentamente e con fiamma rosso-gialla; ond'è che questo miscuglio si adopera nella preparazione dei fuochi artificiali. La lentezza con cui esso deflagra misto colle sostanze combustibili, e la proprietà di cui esso gode di essere deliquescente, rende questo sale inetto alla composizione della polvere da guerra.

§. **485.** — Il nitrato di soda del commercio, quale ci perviene dal Perù e dall' India, non è puro, e contiene per lo più in mescolanza

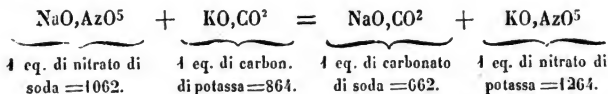
altri sali, quali sono il cloruro di sodio, il ioduro di sodio, il solfato di potassa, il solfato di soda, il nitrato di potassa, di magnesia, materie insolubili, ed acqua interposta in quantità variabile. Per purificarlo lo si scioglie entro acqua, la quale saturata a caldo si raffredda. Le acque madri ritengono buona parte dei sali stranieri.

§. 486. — Il nitrato di soda è per la maggior parte consacrato alla preparazione dell'acido nitrico (§. 113), pel qual uso lo si preferisce al nitrato di potassa, attesochè il suo prezzo è assai minore, ed a peso eguale esso contiene maggior copia d'acido nitrico. Decomposto col mezzo dell'acido solforico esso trovasi convertito in solfato di soda, da cui col mezzo di opportuno procedere si ottiene carbonato di soda.

Una delle applicazioni più importanti del nitrato di soda consiste nella preparazione del nitrato di potassa artificiale.

Per tale oggetto si ricorre a reazioni di doppia decomposizione.

Uno dei metodi più seguiti per ottenere questo intento consiste nello sciogliere nell' acqua il nitrato di soda, ed aggiungervi quindi una soluzione di carbonato di potassa; i due sali debbono essere nella ragione dei loro equivalenti, ossia 1062 di nitrato di soda e 864 di carbonato di potassa. Evaporasi la soluzione fino a conveniente concentrazione, poi si abbandona a raffreddamento; con ciò essa depone in cristalli il nitrato di potassa. L'acqua madre ritiene in soluzione il carbonato di soda. La reazione si esprime colla formola seguente:

$$\underbrace{NaO,AzO^5}_{\text{1 eq. di nitrato di soda =1062.}} + \underbrace{KO,CO^2}_{\text{1 eq. di carbon. di potassa =864.}} = \underbrace{NaO,CO^2}_{\text{1 eq. di carbonato di soda =662.}} + \underbrace{KO,AzO^5}_{\text{1 eq. di nitrato di potassa =1264.}}$$

Egualmente si può procedere alla decomposizione del nitrato di soda e sua conversione in nitrato di potassa, sciogliendolo nell'acqua, ed aggiungendo alla soluzione una conveniente proporzione di cloruro di potassio. Qui pure è necessario che i due sali siano nel rapporto dei loro equivalenti, ossia 1062 di nitrato di soda, e 932 di cloruro di potassio. La soluzione dei due sali si evapora e si concentra. A misura che l' acqua sciogliente si discaccia, si formano in seno al liquido cristalli di cloruro di sodio, i quali facilmente si separano. Ad un conveniente grado di concentrazione, quando già trovasi eliminata

la maggior parte del cloruro di sodio, si abbandona il liquido al raffreddamento; il nitrato di potassa vi si depone in cristalli. La formola seguente rappresenta la reazione

$$NaO,AzO^5+KCl=NaCl+KO,AzO^5.$$

Onde si deduce che per decomporre 1062 di nitrato di soda si richieggono 932 di cloruro di potassio; e che per prodotto si dovranno ottenere 1264 di nitrato di potassa e 730 di cloruro di sodio.

Nel primo di questi due procedimenti si ottiene nitrato di potassa il qual possiede ordinariamente una reazione alcalina, perchè imbrattato di carbonato di soda: col secondo si ricava nitrato di potassa, il quale è per lo più impuro per la presenza di cloruro di sodio. Onde è che torna sempre necessario procedere ad operazioni di purificazione, prima che questo sale si destini a quegli usi nei quali la purezza è condizione essenziale pel buon successo.

§. **487**. — Il nitrato di soda scaldato convenientemente, perde una parte del suo ossigeno e si converte in nitrito; sale, la cui composizione si rappresenta dalla formola NaO,AzO^3, e le cui proprietà sono analoghe a quelle del nitrito di potassa.

Soda ed acido ipocloroso. Ipoclorito di soda.

$$NaO,ClO=930.$$

§. **488**.— In una soluzione non molto concentrata di soda caustica si conduce una corrente di gas cloro. Si formano contemporaneamente cloruro di sodio, ed ipoclorito di soda. Il medesimo sale si genera quando si fa reagire cloro gasoso sopra carbonato di soda. Le proprietà di questo sale sono analoghe a quelle dell'ipoclorito di potassa, a cui per lo più si sostituisce come disinfettante, atteso il suo prezzo assai minore, e la sua maggiore efficacia a peso eguale, perciocchè l'equivalente del sodio è meno pesante che quello del potassio.

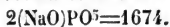
L'ipoclorito di soda è il sale che sciolto nell'acqua rende efficace come disinfettante il liquido conosciuto da lungo tempo sotto il nome di *liquore di Labarraque*. Secondo i precetti di questo chimico preparasi il suo liquido sciogliendo 15 parti di carbonato di soda in 40 parti d'acqua, e facendo assorbire dalla soluzione tutto il cloro che

si estrica da un miscuglio di 2 parti di biossido di manganese, e 6 parti d'acido cloridrico.

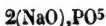
§. **489**. — Una corrente di cloro condotta ad assorbirsi dà una soluzione densa di soda caustica, vi genera contemporaneamente cloruro di sodio e clorato di soda

$$6NaO+6Cl=5NaCl+NaO,ClO^5.$$

Riesce assai difficile il ricavar puro il clorato, il quale d'altronde sarebbe suscettibile di poche applicazioni, attesa la sua proprietà di attrarre umidità dall'aria. Basterà avere accennata la sua produzione perchè se ne eviti la formazione nel preparare l'ipoclorito di soda, il che si conseguisce adoperando soluzioni allungate.

Soda ed acido fosforico. Fosfato neutro di soda.
$2(NaO)PO^5=1674$.

§. **490**. — Se in una soluzione di fosfato acido di calce (§. 317) si versa soluzione di carbonato di soda, si ottiene un precipitato di fosfato di calce unito a poco carbonato di questa medesima base: rimane nel liquido il fosfato di soda, il quale si ottiene cristallizzato evaporando la soluzione a conveniente saturazione. La cristallizzazione di questo sale riesce benissimo in un liquido che contenga leggier eccedenza di carbonato di soda; i suoi cristalli sono prismi romboidali obliqui contenenti acqua di cristallizzazione, trasparenti finchè sono in seno al liquido, e che si fanno efflorescenti all'aria, perdendo una parte dell'acqua di cristallizzazione. Con un forte e continuato riscaldamento questo sale si conseguisce anidro; esso si fonde in una massa vetrosa, la quale è limpida finchè è calda, e col raffreddamento si fa opaca.

La composizione di questo sale anidro espressa dalla formola

$$2(NaO),PO^5$$

risulta da 2 eq. di soda ed 1 eq. d'acido fosforico, ed in 100 parti da

Soda	46,24
Acido fosforico . . .	53,76
	100,00

I cristalli di questo sale contengono 27 eq. d'acqua, ossia 64,47 0|0. Esposti all'aria essi si sfioriscono; a +100° essi perdono 26 eq. di acqua, e si convertono in un sale avente la composizione indicata dalla formola $2(NaO),PhO^5+HO$.

Soda ed acido borico. Borato di soda.
$NaO,2BoO^3=1259$.

§. **491**. — Tra i composti che la soda forma combinandosi coll'acido borico, quello solo ci conviene conoscere da vicino che in commercio è conosciuto sotto il nome di *borace*, ed a cui i chimici danno il nome di *biborato di soda*.

Questo sale, di cui le arti si avvantaggiano, è nel novero dei prodotti che la natura somministra spontanea nelle viscere della terra, e che l'arte riuscì ad imitare combinandone insieme i componenti nelle dovute proporzioni.

Nelle Indie orientali trovansi laghi d'acque salse, le quali per l'evaporazione lasciano come residuo uno strato del sale di cui parliamo, il quale si raccoglie e si pone in commercio col nome di *tinkal* o di *borace greggio* (1). Questo naturale prodotto, impuro quale si raccoglie, venne per lungo tempo trasportato per via di commercio a Venezia, e quivi si assoggettava ad operazioni di purificazione, onde esso prese il nome di *borace di Venezia* che ancora ritiene.

Questa sostanza si trova in masse cristalline, semi-trasparenti, di colore bianco-grigio, talvolta giallo-verdognolo, coperte d'uno strato di sostanza analoga al sapone, che è una combinazione d'una materia grassa colla soda, e mista con borato di calce e di magnesia (2).

(1) Rinviensi altresì il borato di soda naturale a Ceylan, nell'America meridionale non lontano da Potosi, ed in altre parecchie regioni.

(2) Trovasi pure in commercio un borato di soda proveniente dalla Cina, più puro di quello dell'India, e che ha già subito una purificazione.

La purificazione del borace, che per lungo tempo esclusivamente si praticava in Venezia, e che ora si fa su grande scala in altre città marittime, specialmente in Amsterdam, ha per iscopo di sceverare il sale dalla materia saponacea che lo involge e lo imbratta. Vari sono i metodi per tal uopo seguiti. In uno di essi s'immerge il *tinkal* rotto a pezzi in poca acqua, e con essa si agita più volte ad intervalli: poi vi si aggiunge a poco a poco 1 0|0 di calce sfiorita, e nuovamente si agita. La reazione colla calce si continua per più giorni, dopo i quali si separano i cristalli privati della maggior copia della sostanza saponacea che li involgeva, e si sciolgono in 2 1|2 parti d'acqua bollente; alla soluzione si aggiunge 2 0|0 di cloruro di calcio, poi si filtra, e si evapora finchè segni 18 o 20 gradi all'areometro di Baumé, e finalmente s'introduce entro vasi di legno internamente intonacati di piombo, nei quali con lento raffreddamento si porta a cristallizzazione. Alcuni procedono diversamente in questa operazione; rotto in frantumi il borato di soda greggio lo introducono in un recipiente di legno munito di un fondo traforato; sopra esso versano dapprima poca acqua, quindi soluzione di soda caustica che segni 5 gr. all'areometro; questa dilava i cristalli e ne esporta le materie straniere; la lavatura si continua finchè il liquido non esce che poco colorato dal fondo del recipiente in cui si opera. Terminata la lavatura si lasciano gocciolare i cristalli, i quali si sciolgono quindi entro acqua; alla soluzione densa per modo che segni 20° all'areometro, si aggiunge 12 0|0 di carbonato di soda; si lascia che il precipitato formatosi si deponga; il liquido limpido si evapora e si fa cristallizzare. Il borato greggio fornisce circa la metà del suo peso di borato raffinato.

In questi ultimi anni una nuova industria si stabilì in Europa la fabbricazione cioè del borato di soda artificiale, la quale mentre scemò di molto il valore del borace naturale, fece sì che l'uso del sale di cui discorriamo maggiormente si diffondesse nell'esercizio delle arti chimiche. L'acido borico infatti che la Toscana fornisce in tanta copia (§. 323), può combinarsi direttamente colla soda, sicchè ne risulta il borato di soda, il quale è atto a servire a quei medesimi usi ai quali serve il *tinkal*. Diremo tra poco di questa fabbricazione.

§. **492**.—Il borato di soda è bianco, ha sapore alcalino e dolciastro, e reazione alcalina sopra le carte reagenti: esso forma grossi cristalli, i quali sono conformati in prismi obliqui a base rettangolare: il suo

peso specifico è 1,757; esposto all'aria secca si sfiorisce, ma lentamente; esso è luminoso quando si frega nell'oscurità. Portato a calore rosso esso si fonde, si rigonfia, e lascia una massa porosa bianca, leggera, facile a ridursi in polvere: con tale operazione esso vien privato dell'acqua di cristallizzazione che gli è unita, e perde 47,18 per 0|0 del proprio peso: a temperatura più elevata la massa spugnosa di borace anidro soffre fusione ignea, e si liquefa interamente riducendosi in una materia vetrosa trasparente incolora, la quale conserva la solubilità nell'acqua.

Il borato di soda anidro è composto in 100 parti da

Soda	30,74
Acido borico . . .	69,26
	100,00

I chimici convennero nel considerare l'acido borico come composto da 1 eq. di boro =136 e 3 eq. d'ossigeno =300 (§. 321). Ciò posto quando si voglia esprimere in eq. la composizione del borato di soda di cui abbiam discorso finora, è d'uopo ammettere che in esso 1 eq. di soda =387 sia saturato da 2 eq. d'acido borico =872, onde la formola di questo sale anidro riesce $BaO,2BoO^3$. I cristalli dei quali abbiamo più sopra fatta menzione, conformati in prismi hanno una composizione che si esprime dalla formola $BaO,2BoO^3+10HO$ in essi, cioè 1 eq. di sale si trova unito con 10 eq. d'acqua; in 100 parti adunque essi contengono

Borato di soda . . .	52,82
Acqua	47,18
	100,00

Questo sale è assai solubile nell'acqua, ma più a caldo che a freddo. 100 parti d'acqua ne sciolgono 2,83 a 0°: 4,60 a +10°, 7,83 a +20°, 11,90 a +30°, 17,9 a +40°, 40,43 a +60°, 76,19 a +80°, 201,43 a +100°. La sua solubilità pertanto cresce in progressione più rapida che le temperature.

Quando si scioglie borato di soda entro l'acqua, e la sua soluzione si porta a cristallizzare a temperatura superiore a +30°, ottiensi un nuovo idrato di questo sale, il quale differisce dal precedente in quan-

tochè è meno ricco d'acqua; la sua composizione è espressa dalla formola $BaO,2BoO^3+5HO$; in 100 parti esso risulta da

Borato di soda	69,12
Acqua	30,88
	100,00

Per 1 eq. di sale esso contiene pertanto 5 eq. d'acqua. Questo idrato non cristallizza più in prismi, sibbene in ottaedri, i quali tuttochè esposti all'aria asciutta non si sfioriscono, e la cui densità =1,815 è maggiore di quella del borace prismatico. I cristalli sono di ragguardevole durezza, essi aderiscono strettamente gli uni agli altri per modo che formano una massa dura e sonora. Siffatti cristalli, inalterabili all'aria secca, si fanno opachi, e quasi sfioriscono quando si tengono esposti all'aria umida, e finiscono per ridursi in una polvere cristallina, la quale è costituita di numerosissimi piccoli cristalli prismatici. Anche questo idrato quando si scalda, struggesi nella sua acqua di cristallizzazione, quindi si rigonfia, e perdendo tutta l'acqua si cangia in sale anidro, che fuso prende la densità 2,361. Questo, limpido e trasparente, amorfo come vetro poco dopo la fusione, se conservisi all'aria umida per qualche tempo, si fa opaco, si fende qua e là, ed assorbendo umidità si idrata e prende struttura cristallina.

Il borato di soda possiede la proprietà di disciogliere per via secca molti ossidi metallici: in questa sua virtù devesi ricercare la ragione delle molte applicazioni alle quali esso si presta.

Il borato di soda portato alla fusione ignea si fonde in vetro trasparente incoloro: se gli si aggiunga un ossido metallico, struggesi con esso a calore rosso, e la perla od il vetro che esso fornisce in questo caso, si colora diversamente secondo la diversa natura dell'ossido disciolto. Così col biossido di manganese si ottiene una perla colorata in violaceo od azzurro d'indaco: coll'ossido di ferro, la perla si colora in verde di bottiglia; essa poi prende un colore azzurro intenso coll'ossido di cobalto, verde smeraldo coll'ossido di cromo, verde chiaro coll'ossido di rame. Nei saggi dei minerali metalliferi si ottengono queste colorazioni al cannello. Si prende un filo sottile di platino conformato ad un suo estremo in un piccolo occhiello (*fig.* 265), a cui si fa aderire alquanto borace, bagnandolo prima con poca acqua quindi immergendolo nel sale polverizzato: così

preparato si porta l'occhiello nella fiamma d'una lampada ad olio animata dal cannello (*fig.* 266), e tosto esso si riempisce di un vetro trasparente: bagnasi questo con acqua e gli si fa aderire un qualche minuzzolo del minerale metallifero da esplorarsi, poi si

fig. 265 fig. 266

porta nuovamente nella fiamma: fuso una seconda volta il borace discioglie l'ossido, e raffreddato fornisce una perla colorata.

La proprietà del borato di soda di vetrificare gli ossidi metallici rende questa sostanza preziosa in molti casi: così per cagion d'esempio esso fa più docili alla fusione i materiali che si adoprano nella composizione delle terraglie, dei vetri, degli smalti, dei colori vetrificabili coi quali si dipinge sopra la porcellana ecc. Le storte, i tubi di terra refrattaria, i quali soventi volte sono porosi, e perciò danno libero passaggio ai corpi gasosi o vaporosi, diventano impermeabili purchè si imbevano di soluzione di questo sale e si espongano quindi a temperatura elevata: fuso il sale insieme agli ossidi della terra forma con essi un vetro complesso che s'intromette nei pori, e li rende impervii.

Una massa di ferro che si scaldi a calore rosso vivo in una corrente d'aria, prontamente si copre d'uno strato d'ossido, il quale va via via ingrossando finchè tutta la massa del metallo siasi ossidata; se per l'incontro si isperge il ferro con borato di soda, questo si unisce all'ossido che nel primo riscaldamento si forma, e lo vetrifica generando una vernice impermeabile all'aria, e che serve d'intonaco proteggitore al ferro, a cui l'ossigeno non ha più accesso (*v.* §. 384, *Preparazione del potassio*).

Adoprasi specialmente il borace nell'operazione che chiamasi saldatura. Quando si vogliono unire direttamente due masse di ferro è d'uopo portarle ambedue a viva incandescenza mercè il fuoco,

quindi porle sull'incudine e quivi sovrapposte l'una all'altra batterle a più colpi di martello. Questa operazione semplicissima non sarebbe eseguibile se le superficie di contatto delle due masse fossero od in tutto od anche in minima parte coperte d'ossido (ruggine); a mantenere pertanto vive le superficie di contatto e detergerle dall'ossido che le ricopre serve ottimamente il borato di soda, con cui si aspergono i due pezzi di ferro, i quali così preparati possono portarsi a calore rosso-bianco e disporsi così all'unione senza che nè entro il fuoco di fucina, nè quando se ne estraggono siano alterati dall'ossigeno atmosferico. La percussione esercitata dal martello fa staccare lo strato di borato fuso, il quale lascia le superficie di contatto deterse o disposte a consolidarsi.

Per egual ragione usasi il borace quando si salda ferro con ferro con intermezzo del rame, e quando si salda rame con rame, col mezzo della lega che si compone di rame e zinco, siccome vedremo a suo tempo.

Per la sua azione disciogliente sugli ossidi metallici coi quali esso fa vetri assai fusibili, adoprasi il borace a facilitare la fusione delle materie metallifere, ed a rendere più agevole la separazione dei metalli dalle scorie nelle operazioni di riduzione.

§. **493.** — Il borace è siccome dicemmo nel novero dei prodotti naturali che l'arte giunse ad imitare consociando a disegno i suoi componenti. La fabbricazione del borato di soda è un' industria chimica della quale ci gioverà dire qualche parola.

Usansi per questa fabbricazione l'acido borico della Toscana ed il carbonato di soda. L' apparecchio in cui si eseguisce la saturazione consiste in un tino di legno A (*fig.* 267) internamente intonacato di lastra di piombo e munito di coperchio. Una caldaia a vapore C, col mezzo del tubo *c*, porta in esso il vapore destinato al riscaldamento dell'acqua in cui deve farsi la reazione dell' acido sul carbonato. Penetra il tubo *t* fino al fondo del tino e quivi si termina con un tubo orizzontale *t't''* piegato a cerchio che percorre in giro tutto l' ambito del fondo, e che in tutto il suo corso è traforato per dar passaggio al vapore. Il fondo del tino è incavato a modo di callotta sferica, e si termina con un breve ed ampio tubo munito di chiave K. Un' altra chiave *r* è adattata alla parete del tino, all'altezza dell'orlo superiore del fondo. Il coperchio è munito di un'apertura *o* a cui sta unito un canale assai

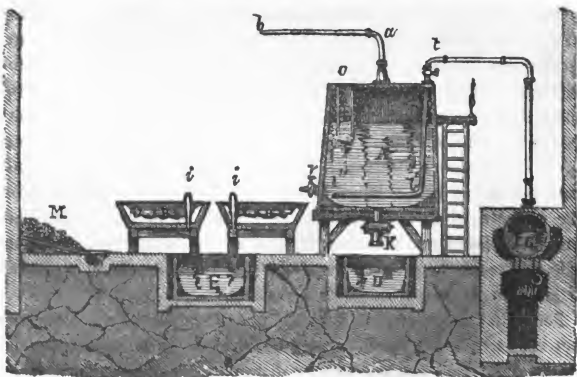



fig. 268

ampio che discende verticalmente nel tino e serve all' introduzione dei materiali reagenti. Intorno all'orifizio superiore del tino è costrutta una galleria a cui dà accesso una scala. Al cominciar del lavoro s' introduce nel tino una conveniente quantità d'acqua, 1500 litri incirca, ed in essa si fa pervenire il vapore dalla caldaia C. Quando la temperatura dell'acqua è giunta a +100°, si versano in essa per l' apertura *o*, a piccole porzioni, 1300 chilogrammi di carbonato di soda cristallizzato. Il vapore, mentre riscalda l' acqua, la scuote e la rinnova intorno al sale di cui si ottiene sollecita la soluzione. Ciò fatto per la stessa apertura *o* si introducono nel tino 1200 chilogrammi di acido borico greggio; il contatto di questo colla soluzione di carbonato vi determina una viva effervescenza, a moderar la quale giova che l'addizione dell'acido si faccia ad intervalli e a porzioni di 10 o 12 chilog. ciascuna. L'acido borico satura la soda e genera borato di soda, ma poichè esso contiene materiali stranieri, come acido solforico, cloro ed altri, così il borato riesce misto con solfato di soda e cloruro di sodio: oltrecciò la calce e la magnesia che trovansi nell'acido greggio si cangiano in carbonati, i quali si precipitano accompagnati da alquanto ossido di ferro che contenevasi pure nell'acido. L'acido carbonico poi si unisce all'ammoniaca che come dicemmo

altra volta è una delle impurità dell'acido borico greggio (§. 325), e forma carbonato di questa base, il quale insieme col vapore acquoso si perderebbe. A raccogliere questo prodotto serve la disposizione del coperchio indicata dalla figura. In essa si scorge che il canale di cui è munita l'apertura *o* discende nel tino tanto che basta per immergersi nell'acqua in cui ha luogo la reazione, sicchè per essa riesce impossibile l'uscita dei prodotti gasosi; che dal mezzo poi del coperchio parte un tubo *ab;* questo va ad immergersi entro acqua acidulata con acido solforico contenuta in una vaschetta, nella quale si condensa il vapore che si produce nel tino. L'acido solforico decompone il carbonato d'ammoniaca, e mentre l'acido carbonico si sprigiona, il liquido si carica di solfato d'ammoniaca che a tempo opportuno si raccoglie. Dopo che s'introdusse nel tino tutta intera la dose d'acido borico, la soluzione debbe avere una densità =1,166 e segnare 21° incirca all'areometro di Baumé: la temperatura della sua bollizione è +105°: chiudesi allora il tubo *t*, chiudesi altresì l'apertura *o* e si abbandona il liquido al riposo per 12 ore, perchè quanto esso contiene di materie insolubili si precipiti sul fondo. Chiara essendosi fatta la soluzione questa si spilla aprendo la chiave *r*, e si fa fluire nei vasi cristallizzatori BB, i quali sono costruiti essi pure di legno ed intonacati di piombo in lamiera spessa 5 millimetri. Rimane nel tino una piccola parte del liquido, quanto cioè ne contiene il suo fondo, e con esso la posatura; ad estrarlo si apre la chiave K, ed esso cade in un serbatoio D. I vasi cristallizzatori hanno presso a poco le dimensioni seguenti: larghezza m. 1,66, lunghezza m. 6, altezza m. 0,33. Essi sono collocati sopra un serbatoio scavato nel pavimento E, ed il loro fondo è qui munito di un'apertura che dall'alto si chiude con un turacciolo od asta di piombo, la quale, quando il borato di soda è cristallizzato, si estrae, sicchè dall'apertura che essa chiudeva cada nel serbatoio E l'acqua madre. Questa si riporta nel tino e con essa si procede ad una seconda operazione. Insieme coll'acqua madre si versa pure nel tino il liquido raccolto nel serbatoio D reso limpido pel riposo, a cui si aggiunge altresì l'acqua con cui si lava il precipitato, il quale poi si rigetta siccome inutile.

Il riportare le acque madri nel vaso in cui si satura il carbonato di soda, mentre fa sì che buona parte del borato di soda non vada

perduta, ha tuttavia per conseguenza che a fabbricare il sale si adoperi un liquido che è già impuro per solfati e cloruri solubili, i quali ad ogni nuova operazione si aggiungono, e renderebbero dopo qualche tempo il prodotto sommamente impuro. V'ha adunque un limite, oltre al quale le acque madri debbono considerarsi siccome inservibili e rigettarsi.

La cristallizzazione del borato di soda si fa nei vasi BB alla temperatura di +33°. Mercè questa precauzione i sali stranieri restano nell'acqua madre, la quale poi si sottopone a concentrazione per una conveniente evaporazione, sicchè se ne ricava solfato di soda, cloruro di sodio, e solfato di magnesia.

Terminata la cristallizzazione, e spillata l'acqua madre, si rompe con martello e scalpello la crosta alta e dura che il sale forma sulle pareti dei vasi; i cristalli distaccati si ammucchiano in un angolo dell'officina in M, sopra un piano inclinato, col cui mezzo l'acqua madre che se ne separa è condotta in un serbatoio.

Il sale ottenuto colla descritta operazione non è ancora bastevolmente puro, onde riesce necessario sottoporlo a nuova soluzione e nuova cristallizzazione. Quest'operazione che chiamasi *raffinazione del borace*, si eseguisce coll'apparecchio rappresentato dalla *fig.* 268. Il sale impuro, ed insieme i frantumi di sale già purificato che pel loro piccol volume non sarebbero accetti in commercio, s'introducono in un tino di grandi dimensioni A (1) ricoperto internamente di lamiera di piombo, entro cui si può condurre il vapore col mezzo del tubo *t't''* comunicante con una caldaia. Una scala conduce ad una galleria che regna intorno alla sua bocca, pella comoda esecuzione del suo caricamento. Una chiave *r* collocata a livello del fondo serve ad estrarre la soluzione salina. Nel tino s'introduce l'acqua necessaria a sciogliere il sale, il quale, perchè più sollecitamente si sciolga, si rinchiude ordinariamente in un paniere od in una cassa di ferro traforata C, che sospesa ad una catena si tiene immersa nella parte superiore dell'acqua; questa si scalda lanciandovi il vapore. La quantità di sale che si scioglie nel tino in una operazione è di circa 9000 chilog. Quando il sale è sciolto si aggiungono al liquido 8 chilog. di carbonato di soda cristallizzato per ogni 100 chilog. di borace. Quando poi il liquido bollente segna gr. 21 al-

(1) Il diametro del tino è 2 metri. L'altezza 3 metri.

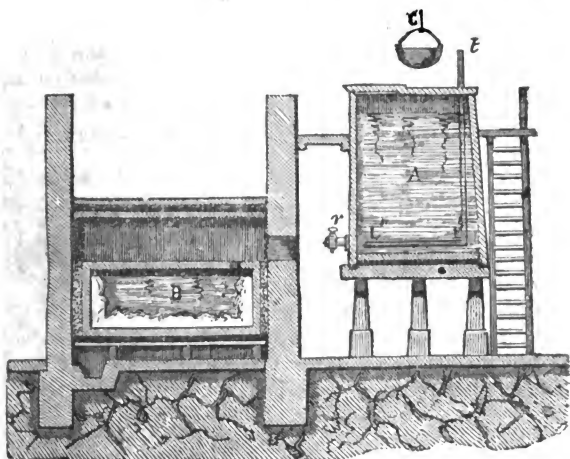



fig. 268

l' areometro, si sospende l'introduzione del vapore, e si lascia il liquido in riposo per due ore incirca, quindi si apre la chiave *r*, e per essa, col soccorso di un tubo addizionale si conduce la soluzione in un apparecchio cristallizzatore B. La disposizione di questo apparecchio è congegnata in guisa che la cristallizzazione proceda quanto più è possibile lenta, senza scosse, e per lentissimo abbassamento di temperatura, e ciò perchè il commercio esige che i cristalli di borato di soda siano di gran volume. Pertanto questo vaso è costrutto con tavole di legno di grande spessezza di forma quadrata, ha una profondità di m. 1,50 e m. 2 di lato; esso è pure intonacato di lamiera di piombo spessa 6 millimetri; e perchè il raffreddamento succeda lentissimo, si ha cura di circondarlo di corpi poco conduttori del calore. Un coperchio intonacato esso pure di piombo, e di cui una parte è mobile sopra una cerniera e può alzarsi ed abbassarsi a volontà mediante una fune che si aggira sopra un tornio, serve a chiuderlo dopo che vi s'introdusse il liquido. Il vaso descritto è inchiuso in una cassa di maggiore ampiezza, e lo spazio che rimane tra esso e la cassa esterna si riempisce

di polvere di carbone; sopra al coperchio inoltre si pongono più strati di tele grossolane di lana; queste precauzioni tendono tutte a far sì che l'abbassamento di temperatura succeda colla massima lentezza possibile. Anche all'assoluta quiete del liquido è mestieri provvedere; perciò se più vasi cristallizzatori debbano collocarsi in una medesima officina, giova che essi siano a conveniente distanza gli uni dagli altri, perchè le scosse ed i colpi coi quali si toglie da l'un d'essi il sale cristallizzato, non accelerino la cristallizzazione del liquido contenuto negli altri.

La separazione dei cristalli dura da 25 a 30 giorni, secondochè la stagione corre fredda o calda. Essa è d'altronde compiuta quando la temperatura del liquido è discesa al dissotto di +25° o +30°: scopresi allora il vaso, e se ne toglie il coperchio per procedere all'estrazione del prodotto. I cristalli formano un'alta e forte crosta sulle pareti, e l'acqua madre trovasi raccolta nel centro del vaso: questa si toglie col mezzo di un sifone di gran diametro, sicchè l'estrazione si faccia quanto è possibile sollecita, poi si asciugano i cristalli con una spugna; ciò fatto si ripone il coperchio in sito, e si abbandona a sè il sale cristallizzato, finchè siasi compiutamente raffreddato, il che richiede da 5 a 10 ore. A tal segno gli operai, tolto il coperchio, entrano nel vaso cristallizzatore e ne distaccano con lo scalpello i cristalli: di questi sono più bianchi e più puri quelli che più trovansi in alto; nel fondo del vaso essi sono più grossi, ma sono opalini, ed hanno una tinta bigia. Giova separare quelli da questi, il che si fa col mezzo di una piccola accetta. I cristalli voluminosi si pongono in casse di legno, le quali ne contengono 60 chilog. incirca: i frantumi si serbano per ridiscioglierli e farli cristallizzare in altra operazione. Il sale preparato nel modo anzidetto è il borato di soda a 10 eq. di acqua.

Quando si voglia ottenere borace ottaedrico, contenente solo 5 eq. d'acqua, sarà mestieri modificare alquanto il procedimento, facendo più concentrata la soluzione per modo che la sua temperatura essendo +100°, essa segni 30 gradi all'areometro di Baumé (densità =1,25) introducendo la soluzione bollente nel vaso cristallizzatore, e lasciandovelo raffreddare. A +79° comincia a separarsi il sale sotto forma di cristalli ottaedrici, e la sua deposizione si continua fino a che il liquido abbia una temperatura di +56. A questo segno è necessario togliere l'acqua madre col mezzo del sifone: senza questa precauzione

i cristalli ottaedrici si coprirebbero d'uno strato di cristalli prismatici con 10 eq. d'acqua.

Terminasi l'operazione nella stessa maniera che già fu descritta, estraendo cioè a colpi di martello e di scalpello la crosta cristallina, la quale è di considerevole durezza e sonora alla percussione.

Durante tutte le descritte operazioni egli è inevitabile che parte della soluzione di borato di soda non cada sul pavimento dell'opificio; perchè questa non vada perduta, si costruisce il suddetto pavimento con materiali impermeabili, e gli si dà una sufficiente inclinazione verso uno degli angoli, dove il liquido caduto si raccoglie in un serbatoio.

Il borace ottaedrico vuole essere conservato in un atmosfera quanto più si può asciutta, se vuolsi evitare ch'esso si sfiorisca. È pregiudizio invalso in commercio, che il borace ottaedrico sia borace fuso, ed i compratori l'accetterebbero a malincuore se lo scorgessero dotato di regolar forma e di spigoli vivi, poichè tengono questo carattere come distintivo del borace ordinario a 10 eq. d'acqua. A rendere accetto il borace usasi pertanto farne leggermente ottusi gli spigoli con colpi di accetta. Il preferire il borace ottaedrico al prismatico è conforme alla composizione dei due sali, essendochè il primo non contiene che 30,88 0|0 d'acqua, il secondo 47,18 0|0.

Non è a dirsi che l'acqua madre da cui si separò il borace ottaedrico, ricca assai di sale, abbandona per raffreddamento cristalli prismatici per lo più minuti, i quali si convertono in grossi cristalli prismatici od ottaedrici con nuove operazioni.

§. 494. — Nelle officine nelle quali si raffina il borace greggio, come pure in quelle che per loro uso lo procacciano dal commercio, giova talvolta poter determinare con precisione quanto per cento questo preparato contenga di borato puro.

Il determinare la proporzione d'acqua ch'è in esso combinata, riesce cosa facilissima; basta a tal uopo prenderne un peso determinato di qualche gramma, e scaldarlo in una cassolina di porcellana esattamente pesata, ed a temperatura tale che tutta l'acqua venga discacciata: il residuo sarà borato di soda anidro; la diminuzione di peso darà la perdita cagionata dall'acqua che fu dal calore discacciata.

Per riconoscere quanto di borato di soda puro si contenga in un borace greggio, si procederà ad un saggio alcalimetrico. Esso è fondato su questo fatto, di cui già altra volta abbiamo parlato (§. 321),

che l'acido borico libero, arrossa bensì la tintura di tornasole, ma le dà il colore rosso vinoso, non già il rosso vivo che in essa ingenerano gli acidi gagliardi. Quando pertanto in una soluzione di borato di soda si versa acido solforico, si ha decomposizione del sale, formazione di solfato di soda, ed isolamento d'acido borico: se la soluzione di borato di soda si tinge con alquanta tintura di tornasole, al primo aggiungersi dell'acido solforico questa volge al rosso vinoso: la qual tinta si conserva malgrado l'addizione di nuovo acido solforico; decomposto tutto il borato, e convertita tutta la soda in solfato, una gocciola d'acido solforico che ancora si instilli nel liquido, opererà sulla tintura di tornasole, e la colorirà in rosso vivo. La quantità pertanto d'acido solforico che si richiederà per isviluppare il colore rosso vivo in una soluzione che contenga un peso determinato di borato di soda, sarà la misura della quantità di borato puro che questo contiene.

Dalla composizione del borato di soda ($NaO,2BoO^3$) si argomenta che a decomporre 1259 di questo sale anidro, e convertirne la soda in solfato, si richiedono 612,5 d'acido solforico monoidratato, rappresentanti 500 d'acido anidro. Che perciò 50 d'acido solforico monoidratato saranno capaci di decomporre 102,77 di borato di soda supposto anidro, e 5 d'acido decomporranno 10.277 di borato. Si prendono adunque gr. 10,277 di borato di soda, e si sciolgono in 50 c. c. incirca d'acqua distillata. Alla soluzione si aggiunge alquanta tintura di tornasole; poi prendesi la bomboletta graduata di cui abbiamo già detto farsi uso nei saggi alcalimetrici, e si riempisce fino allo zero con acido solforico normale, preparato diluendo 100 gr. d'acido solforico monoidratato in un litro d'acqua (*v.* §. 391), e con esso acido si procede alla decomposizione del borato, osservando attentamente la mutazione di colore che si mostra nella soluzione. Quando questa dal rosso vinoso passa al rosso schietto, la saturazione è compiuta. Allora si legge sulla bomboletta il numero dei c. c. di acido che s'impiegarono, e da esso se ne deduce la quantità di borato di soda puro che si conteneva nel borato greggio.

La bomboletta è divisa siccome dicemmo in 100 parti ciascuna di 1|2 c. c., il numero delle divisioni esprimerà immediatamente quanto per 100 conteneva di borato di soda il sale su cui si operò. Così se si esigessero 50 c. c. ossia 100 divisioni d'acido, sarebbe segno che

il borace era puro e conteneva $\frac{100}{100}$ di sale: se bastassero 50 divisioni ossia 25 c. c. ad operare la saturazione, se ne argomenterebbe che il sale conteneva solo $\frac{50}{100}$ di borato puro ecc. Operando in questa maniera si troverà che il borato di soda prismatico contiene 52,82 0|0 di sale; il borato ottaedrico 69,12 0|0.

Questo saggio, che in sè è pregevole per la sua grandissima semplicità, esige tuttavia che alle sue indicazioni si faccia una correzione, poichè per esso si ricava sempre un titolo alquanto maggiore del vero, e ciò in dipendenza della presenza dell'acido borico che si *isola* durante la saturazione. L'esperienza provò che operando sulla quantità di borato di soda sovr'indicata, è d'uopo togliere 1 1|2 0|0 dal titolo riconosciuto.

SODA ED ACIDO SILICICO.

§. **495.** — Scaldando a temperature più o meno elevate miscugli di silice con soda caustica, o carbonato di soda, si ottengono diversi silicati di soda, i quali hanno proprietà che si confondono con quelle dei corrispondenti silicati di potassa. Nel prepararli è d'uopo por mente a che 589 di potassa equivalgano a 387 di soda.

Quando si adopera carbonato di soda, la reazione è accompagnata da svolgimento d'acido carbonico. Si ottengono pure silicati di soda facendo reagire a conveniente temperatura la silice col cloruro di sodio, col solfato di soda ecc.: così succede nella fabbricazione del vetro.

Come colla potassa, così colla soda si può preparare un silicato solubile, *vetro solubile*, suscettibile delle medesime applicazioni (*v.* §. 447). Doebereiner consiglia di fondere insieme 70 parti di carbonato di potassa, 54 parti di carbonato di soda e 152 parti di silice. I pregi di questa miscela sarebbero: 1° di struggersi più facilmente che se si adoperasse solo la potassa o la soda; 2° di fornire un vetro più solubile, una soluzione più fluida, che più facilmente penetra nel legno;

3° finalmente di fare alla superficie del legno una crosta, la quale si screpola meno facilmente che il vetro solubile preparato col carbonato di potassa (1).

LEGA DI SODIO E POTASSIO.

§. 496. — La lega di cui dobbiamo dire poche parole non ha applicazione veruna: noi quì l'accenniamo poichè essa presenta uno degli esempi più manifesti di quella legge che abbiamo accennata altravolta, che cioè le leghe metalliche hanno una fusibilità maggiore di quella che compete ai metalli che in esse stanno riuniti (§. 366).

Si pongano nello stesso vaso, sotto uno strato bastantemente alto d'olio di nafta, 4 parti di potassio e 2 parti e 1|2 di sodio, poi si porti il recipiente a temperatura conveniente perchè l'olio entri in bollizione: tostochè si sarà raggiunto questo segno, i due metalli si uniranno in una lega, la cui apparenza, la cui consistenza sarà quella del mercurio. Liquida pertanto questa lega alla temperatura a cui si prepara, essa non si solidifica che quando si raffredda a +8°, onde alla temperatura ordinaria essa conserva la perfetta liquidità. A +8° essa si inspessisce, quindi se più le si toglie calore si solidifica. La lega così preparata risulta approssimativamente da 1 eq. di potassio ed 1 eq. di sodio.

COMPOSTI AMMONIACALI.

§. 497.—Già nella prima parte di questo Manuale (§. 133 e seg.) dicemmo dell'ammoniaca, delle sue proprietà e dei suoi usi. La frequenza colla quale questo composto si adopera nelle chimiche ricer-

(1) Il silicato di soda è la base precipua di alcune specie di vetri e cristalli. Questi composti di sommo interesse per chi si applica alla chimica tecnica, non potrebbero trovare conveniente trattazione in questo luogo, non avendo noi ancora trattato di molti corpi, i quali prendono parte nella loro composizione.

che, ci persuase della necessità di farlo conoscere in allora, tuttochè esso pel modo suo di produzione, e per l'indole sua più acconciamente avrebbe preso posto tra i prodotti derivanti dai corpi organici. La considerazione dell'origine dei composti ammoniacali, e del nesso che tecnicamente li lega colle materie organiche azotate, ci persuaderebbe ora di rimandare il loro studio a quella parte di quest'opera, in cui chiameremo a disamina i corpi organici, e le industrie che in esse trovano l'alimento: se non che, così facendo, ci toccherebbe lasciare lo studioso digiuno di cognizioni, le quali gli tornerebbero poi necessarie nello studio dei metalli e dei loro composti diversi, dei quali dovremo tessere la storia; d'altronde i composti ammoniacali hanno tanta analogia con quelli che derivano dalla potassa e dalla soda, che il separarneli sembrerebbe, e forse sarebbe di fatto, un controsenso. Descriveremo pertanto i composti più importanti dell'ammoniaca, e ne faremo conoscere le principali proprietà. Quanto alla loro fabbricazione in grande, essa sarà tema di speciale trattazione che rimandiamo a tempo più opportuno.

§. **498.** — L'ammoniaca è siccome dicemmo (§. 133) un composto d'azoto e d'idrogeno nel rapporto di 1 eq. del primo =175 e 3 eq. del secondo =37,5. Essa fu considerata da noi (§. 140) come una base energica, capace di saturare gli acidi d'ogni maniera e produrre sali neutri, siccome fanno la potassa e la soda. E ciò vale tanto per gli acidi ossigenati (solforico, nitrico ecc.), quanto per quegli acidi che hanno per radicale l'idrogeno (acidi cloridrico, iodidrico, solfidrico ecc.). Se non che giova qui avvertire, che malgrado della sua grande analogia con la potassa e colla soda, l'ammoniaca segue nel combinarsi cogli acidi norme speciali affatto.

L'ammoniaca anidra non può considerarsi come una base capace di saturare gli acidi ossigenati: se con essi si combina, ne risultano composti i quali sommamente differiscono dai composti salini. Sibbene base gagliarda si rende l'ammoniaca allorchè essa è unita con 1 eq. d'acqua, il quale più non l'abbandona nel connubio che essa contrae coll'acido ossigenato, ma viene a far parte costituente del sale. L'acido solforico anidro ad esempio SO^3 e l'ammoniaca anidra AzH^3 combinandosi, formano non già solfato d'ammoniaca, ma un corpo neutro chiamato *solfammon:* ma se si saturi ammoniaca con acido solforico monoidratato, si otterrà il vero solfato d'ammoniaca, la cui composizione dovrà essere espressa dalla formola AzH^3,SO^3+HO o

per meglio dire da AzH^4O,SO^3, nella quale scorgesi che l'equivalente d'acido solforico non è saturato da sola ammoniaca, ma altresì e contemporaneamente da 1 eq. d'acqua. Quanto diciamo del solfato d'ammoniaca è d'uopo si dica di qualunque altro composto d'ammoniaca con un acido ossigenato.

Singolare eziandio è il modo di combinarsi dell'ammoniaca con gli acidi che hanno per radicale l'idrogeno. Si facciano reagire insieme l'acido cloridrico HCl e l'ammoniaca AzH^3; si effettuerà la combinazione di questi due corpi, senza che nè l'uno nè l'altro perdano dei loro elementi, e ne risulterà un composto la cui formola sarà AzH^3,HCl, ossia il cloridrato d'ammoniaca. Una differenza adunque rilevantissima distingue questa base, l'ammoniaca, dalle altre che sono ossidi metallici: essa si combina direttamente cogli acidi idrogenati, e forma sali nei quali tutti si conservano gli elementi dell'acido e della base, mentre, come dicemmo altra volta, gli ossidi metallici reagendo cogli acidi idrogenati, generano acqua, e lasciano come prodotto un composto del radicale dell'ossido, o del componente elettronegativo dell'acido (cloro, bromo, solfo ecc. (§. 367).

Senza entrare in discussioni teoriche relative alla costituzione dei sali ammoniacali, le quali troppo ci allontanerebbero dal nostro scopo, diremo soltanto che alcuni chimici seguendo gli insegnamenti di Ampère e di Berzelius, cercarono di assimilare i composti salini dell'ammoniaca agli altri sali che si generano dagli ossidi metallici, ammettendo che l'ammoniaca basica, capace di combinarsi cogli ossiacidi, non sia l'ammoniaca pura AzH^3, ma sì il composto che essa forma unendosi ad 1 eq. d'acqua, e la cui formola è perciò AzH^3,HO, e che l'acqua non sia in essa contenuta siccome acqua di idratazione come pare indicarlo la formola allegata, ma sì come parte costituente di un corpo ternario AzH^4O; questo corpo che ha la costituzione di un ossido metallico, ed in cui il gruppo AzH^4, che fu detto *ammonio*, tien le veci di 1 eq. di potassio, di sodio ecc. si unirebbe con un acido ossigenato senza perdere dei suoi elementi, come la potassa KO, la soda NaO ecc. Quando poi l'ammoniaca si combina con gli acidi idrogenati (HCl—HBr—HS ecc.) l'idrogeno dell'acido si unirebbe all'ammoniaca AzH^3 per costituire il metallo ammonio, onde i sali che ne risultano sarebbero da considerarsi come cloruri, ioduri, solfuri ecc. di questo metallo, e dei quali la formola dovrebbe essere AzH^4Cl—AzH^4I—AzH^4S ecc.

La teoria che abbiamo sommariamente esposta, fu ed è ancora soggetto di discussione fra i chimici; molte ragioni e molti fatti si adducono dai sostenitori e dagli oppugnatori di essa, che nei trattati di chimica teorica si trovano sviluppate. A noi basti l'averne dette queste poche parole, e veniam tosto allo studio dei singoli composti ammoniacali.

Ammoniaca ed acido solfidrico. Solfidrato d'ammoniaca.
$AzH^3,HS=425$.

§. **499.** — Quando in una soluzione d'ammoniaca nell'acqua si dirige una corrente d'acido solfidrico, questo viene prontamente assorbito dal liquido, il quale acquista caratteri particolari in virtù di un composto che vi si produsse che chiamasi *solfidrato d'ammoniaca*, in cui 1 eq. d'ammoniaca AzH^3 si trova combinato con 1 eq. d'acido solfidrico HS. Alla produzione di questo corpo la cui formola è AzH^3,HS, tien dietro quella d'un altro, in cui un nuovo equivalente d'acido solfidrico si unisce al composto AzH^3,HS, e la cui formola è per conseguenza $AzH^3,2HS$. Il primo composto è quello a cui si dà il nome di *solfidrato d'ammoniaca*, il secondo chiamasi *bisolfidrato d'ammoniaca*. Quest'ultimo è quello appunto che si prepara facendo gorgogliare acido solfidrico fino a saturazione compiuta entro ammoniaca liquida.

Per preparare il solfidrato semplice d'ammoniaca (AzH^3,HS) si prende una quantità qualunque d'ammoniaca liquida e si divide in due parti eguali: la prima si pone in serbo, la seconda s'introduce in una bottiglia a due colli entro cui si conduce una corrente d'acido solfidrico lavato finchè essa ne sia interamente satura. A questo punto si unisce al liquido saturato quella parte d'ammoniaca che erasi messa in serbo; il liquido così ottenuto è una soluzione di solfidrato puro d'ammoniaca. La spiegazione di questa preparazione è semplicissima: il bisolfidrato d'ammoniaca $AzH^3,2HS$ contiene una quantità d'acido solfidrico doppia di quella che si contiene nel solfidrato semplice, epperciò potrà convertirsi in solfidrato semplice quando gli si

aggiunga tanto d'ammoniaca che basti per saturare il secondo equivalente d'acido (1).

L'acido solfidrico secco condotto in un vaso in cui si faccia pervenire una corrente di gas ammoniaco secco, e che si mantenga a bassa temperatura, produce solfidrato d'ammoniaca, solido, bianco, cristallino, volatile, di sapore irritante e solforoso, e di odore ributtante di ammoniaca insieme e di uova fracide, dotato di proprietà venefica. La composizione di questo corpo, risulta in 100 parti da

Ammoniaca	50,00
Acido solfidrico. . .	50,00
	100,00

ossia da 1 eq. d'ammoniaca =212,5 ed 1 eq. d'acido solfidrico =212,5. La sua formola è adunque AzH^3HS.

§. 500. — Il solfidrato d'ammoniaca sciolto nell'acqua è incoloro, limpido, di odore spiacevole d' uova fracide. Per l' addizione di un acido (solforico, cloridrico, acetico ecc.) sviluppa acido solfidrico senza intorbidarsi;

$$AzH^3HS+HO+A=AzH^3HO,A+HS.$$

Quando la si lascia in contatto dell'aria, siccome avviene allorchè lo si conserva in vasi non ben chiusi, esso comincia ad ingiallire per una speciale maniera di ossidazione. L'azione dell'ossigeno si limita a convertire in acqua l'idrogeno dell'acido solfidrico, ed a mettere in libertà il solfo, il quale si discioglie nel superstite solfidrato d'ammoniaca, onde s'ingenera il solfidrato d'ammoniaca monosolforato ($AzH^3,HS+S$), il quale si distingue dal solfidrato puro da ciò che ha color giallo, e decomposto col mezzo di un acido, somministra ad un tempo acido solfidrico e solfo che si precipita. Il lungo contatto

(1) I seguaci della teoria dell' ammonio ritengono che il solfidrato d' ammoniaca, sia il composto di 1 eq. di solfo S, con 1 eq. di ammonio AzH^4. La formola del solfidrato d' ammoniaca è adunque per essi AzH^4S. Il bisolfidrato poi sarebbe la combinazione di 1 eq. di solfuro d'ammonio con 1 eq. d'acido solfidrico, e si dovrebbe chiamare solfidrato di solfuro di ammonio. I due summentovati composti sarebbero per tal modo congeneri col monosolfuro di potassio e col solfidrato di solfuro di potassio, ecc. (v. §. 596 e 598).

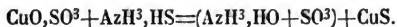
coll'ossigeno, cagiona poi nel solfidrato d'ammoniaca più profonde alterazioni, ossidandosi per esso altresì il solfo, onde nascono acidi ossigenati di questo corpo i quali salificano l'ammoniaca.

Il solfidrato d'ammoniaca finalmente è capace di combinarsi con nuovo solfo, ed in proporzioni assai diverse, onde nascono il solfidrato d'ammoniaca monosolforato . . . . $AzH^3,HS+S$
il solfidrato trisolforato . . . . $AzH^3,HS+S^3$
il solfidrato quadrisolforato . . . . $AzH^3,HS+S^4$
ed il solfidrato sesolforato . . . . $AzH^3,HS+S^6$

Nei composti d'ammoniaca e d'acido solfidrico, noi vediamo pertanto una famiglia nella quale si ripetono i composti che già abbiam veduto formarsi dalla soda, dalla potassa ecc., cioè il solfidrato di ammoniaca corrispondente al monosolfuro di potassio e di sodio, il bisolfidrato d'ammoniaca, che rappresenta il solfidrato di solfuro di sodio e potassio, ed i solfidrati solforati d'ammoniaca, i quali rappresentano i polisolfuri di potassio di sodio.

§. **501.** — Il solfidrato d'ammoniaca, quando trovasi in contatto coi metalli, i quali sono capaci di decomporre l'acido solfidrico (argento, piombo, rame ecc.) li solfora operando mercè il suo acido solfidrico. Così una lamina d'argento che s'immerga entro acqua che contenga solfidrato d'ammoniaca si annerisce prontamente.

Sugli ossidi metallici opera eziandio il solfidrato d'ammoniaca mercè il suo acido solfidrico, il quale fa scambio di componenti con l'ossido, talchè ne risultano acqua e solfuro metallico. Così l'ossido di rame in contatto con solfidrato d'ammoniaca genera solfuro di rame. Inoltre il reagente di cui discorriamo precipita dalle loro dissoluzioni molti metalli; così quando si abbia solfato d'ossido di rame, se in esso si versa solfidrato d'ammoniaca si otterrà solfuro di rame: l'ammoniaca verrà saturata dall'acido che sarà posto in libertà.

$$CuO,SO^3+AzH^3,HS=(AzH^3,HO+SO^3)+CuS.$$

La presenza dell'ammoniaca combinata con l'acido solfidrico, fa sì che questo reagente sia capace di precipitare in solfuri quei metalli altresì che non sono precipitabili dal solo acido solfidrico. Così il solfidrato d'ammoniaca precipita il ferro, il niccolo, il cobalto, che l'acido solfidrico non precipiterebbe, per la ragione che i solfuri di questi metalli sono decomposti dagli acidi (*v.* §. 350). L'ammoniaca satura l'acido che era in combinazione con l'ossido, e lo rende im-

potente a decomporre il solfuro che emerge dal reagire dell'ossido coll'acido solfidrico.

Finalmente parecchi metalli precipitabili dall'acido solfidrico (arsenico, antimonio) non sono precipitati dal solfidrato d'ammoniaca, perchè i loro solfuri hanno tendenza a formare solfuri doppi solubili col solfidrato d'ammoniaca, e perciò in esso si disciolgono.

Aggiungiamo ancora, che il solfidrato d'ammoniaca precipita alcuni ossidi metallici in virtù solo dell'ammoniaca che esso contiene, il che ha luogo con isvolgimento d'acido solfidrico. Così se in una soluzione di solfato d'allumina si versa solfidrato d'ammoniaca, si avrà un precipitato d'idrato d'allumina, e l'acido solfidrico si svolgerà dal miscuglio senza punto reagire sull'ossido precipitato.

Queste diverse maniere di reagire sui metalli, sugli ossidi e sui sali metallici, fanno sì che il solfidrato d'ammoniaca meritamente si annoveri tra i più preziosi reagenti, dei quali può disporre il chimico nell'investigazione analitica dei corpi.

§. **502**. — Il solfidrato d'ammoniaca è uno dei prodotti della decomposizione dei corpi organici per fermentazione putrida, ed è la precipua cagione della fetidità delle cloache, dei pozzi neri ecc. Esso si genera altresì quando i corpi organici solforati ed azotati si sottopongono alla distillazione secca. Così nella distillazione delle ossa, nella fabbricazione del gas illuminante col litantrace, si produce il solfidrato d'ammoniaca, il quale si condensa in gran parte, e si rinviene nei prodotti liquidi di queste operazioni. Il gas illuminante non ben depurato contiene più o meno gran copia di questo corpo allo stato di vapore, il quale nella combustione del gas medesimo ingenera acido solforoso.

Il solfidrato d'ammoniaca è corpo che esercita azione velenosa sull'economia animale: è pertanto necessario andar guardinghi nel prepararlo e nel maneggiarlo, e nell'esporsi a respirare aria la quale ne sia infetta.

Ammoniaca ed acido cloridrico. Cloridrato d'ammoniaca. $AzH^3,HCl=668$.

§. **503.** — Il cloridrato d'ammoniaca, volgarmente, e da lungo tempo, conosciuto sotto il nome di *sale ammoniaco*, preparavasi altravolta esclusivamente nell'Egitto, sottoponendo alla sublimazione la fuligine ingenerata dalla combustione delle fecce dei camelli.

In molte regioni della terra erompe dal suolo il cloridrato di ammoniaca insieme con altri prodotti di origine vulcanica; così esso si concreta nei crateri dell'Etna e del Vesuvio, nell'isola di Lipari, ecc.

Dalla metà del secolo scorso, si incominciò a preparare questo sale in Germania, combinandone i componenti; e questa fabbricazione acquistò col tempo tale estensione, che oramai più non si conosce in commercio il sale ammoniaco dell'Egitto.

§. **504.** — Il cloridrato d'ammoniaca è un sale bianco, di sapore acre e pungente; la sua densità è $=1,55$. È assai solubile nell'acqua. 100 parti di questa a $+18^o,5$ ne sciolgono circa 37 parti. La sua soluzione satura e bollente, segna $+114^0,2$ al termometro, e contiene, per 100 parti d'acqua, 89 parti di sale. È solubile nell'alcool, ma meno assai che nell'acqua.

Una soluzione concentrata a caldo di cloridrato d'ammoniaca fornisce per raffreddamento cristalli, i quali hanno per lo più la forma di aghi, talvolta quella di ottaedri. I cristalli aghiformi, sono per lo più disposti a guisa di barbe di una penna, ordinati ad angolo sopra un asse comune: essi sono alquanto flessibili, e non si alterano all'aria.

Il cloridrato d'ammoniaca è volatile a temperatura alquanto elevata, ma inferiore al calore rosso, e si volatilizza senza prima farsi liquido; i suoi vapori si condensano per raffreddamento in una massa dotata di maggior o minor coesione, secondo che più o meno lento fu il loro raffreddamento, e più o meno grande la copia del sale condensato. Spesso la sublimazione lo fornisce in cristalli isolati ottaedrici. Quale si trova in commercio il sale di cui discorriamo ha la forma di una calotta sferica, semi-trasparente, di

colore bianco sporco, la cui frattura accenna ad una struttura confusamente cristallina.

La composizione del cloridrato d' ammoniaca, risulta da 1 eq. d'ammoniaca AzH^3=212,5, ed 1 eq. d'acido cloridrico HCl=455,5; in 100 parti esso contiene:

Ammoniaca	31,81
Acido cloridrico . .	68,19
	100,00

La sua formola è AzH^3,HCl.

Il cloridrato d'ammoniaca, quando venga a trovarsi in reazione con basi molto gagliarde, quali sono la potassa, la soda, la calce, ecc. si decompone generando un cloruro metallico, e svolgendo ammoniaca. La decomposizione è pronta anche alla temperatura ordinaria, ma si agevola d'assai quando concorra l' azione del calore. Egli è su questa proprietà che si fonda la preparazione dell'ammoniaca quale l'abbiamo altra volta descritta (§. 133 e seg.).

Scaldato in contatto con alcuni ossidi metallici, il cloridrato di ammoniaca esercita un'azione complessa da cui emerge la formazione d'un cloruro metallico. Si faccia un miscuglio di cloridrato di ammoniaca e di ossido di rame, e si scaldi: tosto si osserverà prodursi acqua e formarsi cloruro di rame che il calore sublima. L'ossido in questo caso perde l'ossigeno che si unisce ad idrogeno del sale ammoniaco, il metallo ridotto si combina col cloro e si muta in cloruro. Egli è per questa sua maniera di comportarsi che il cloridrato d'ammoniaca torna tanto utile ai metallieri per la stagnatura del rame. Quando si scalda una lastra di questo metallo, e sovra essa si pone stagno puro quale è quello che si usa per la buona instagnatura, lo stagno si strugge, ma o non aderisce, od aderisce imperfettamente al rame che è sempre coperto d'uno strato più o meno ragguardevole di ossido, il quale come corpo intermedio osta all'unione dei due metalli. Ma se scaldato il rame lo si asperge di polvere di cloridrato d'ammoniaca, e tosto sovr'esso si pone lo stagno, si vede questo allargarsi e stendersi sul rame rivivificato, ed aderirvi compiutamente.

Alcuni corpi metallici eziandio hanno potenza di decomporre il sale ammoniaco, appropriandosi il cloro e sviluppandone idrogeno

ed ammoniaca. Il potassio, il sodio operano questa decomposizione a temperatura ordinaria: il ferro, lo zinco ed altri a temperatura alquanto elevata (1).

§. 505. — Il cloridrato d'ammoniaca è prodotto di operazioni diverse assai complicate, le quali costituiscono di per sè un ramo di industria chimica di gran momento, di cui potremo tener discorso meglio che al presente, nella Chimica organica. Tuttavia gioverà già fin d'ora accennare alle diverse reazioni col mezzo delle quali esso si può ottenere.

1° La saturazione diretta dell'ammoniaca caustica coll'acido cloridrico.

2° La decomposizione dei sali ammoniacali ad acido debole (carbonato, solfidrato), mediante l'acido cloridrico. La reazione è accompagnata da sviluppamento d'acido carbonico, o d'acido solfidrico.

3° La doppia scomposizione del solfato d'ammoniaca e del cloruro di sodio, nella quale per iscambio di componenti si generano solfato di soda, e cloridrato d'ammoniaca.

4° La precipitazione dei cloruri di calcio, di magnesio, delle acque-madri dalle quali si ricavò il sale marino, ecc. mediante il carbonato d'ammoniaca, onde si producono i carbonati di calce o di magnesia, mentre l'ammoniaca si cangia in cloridrato (2).

§. 506. — In commercio trovasi, come dicemmo, il cloridrato di ammoniaca per lo più in grossi pani, aventi la forma di una callotta sferica. Esso è in tale stato difficilmente adulterato da materie straniere. Più facile è la frode nel cloridrato d'ammoniaca che trovasi pure in commercio, ottenuto per cristallizzazione di soluzioni, in

(1) Un miscuglio di 50 parti di limatura di ferro, e 2 parti di fiori di solfo, bagnato con soluzione concentrata di sale ammoniaco (1 parte di sale per 50 di ferro), costituisce il mastice, che si adopera per consolidare le commessure del ferro colle pietre, ed altresì del ferro col ferro nelle caldaie a vapore. Esso resiste all'azione dell'acqua ed anche alla temperatura dell'acqua bollente a più atmosfere di pressione, ed acquista una considerevole durezza.

Nell'indurirsi questo mastice fornisce azoto ed idrogeno; il ferro si converte in parte in cloruro, in parte in solfuro.

(2) Si genera cloridrato d'ammoniaca quando si fa reagire il cloro sopra l'ammoniaca liquida. La reazione è accompagnata da sprigionamento di azoto. In questa reazione v'ha pericolo che si produca cloruro d'azoto, corpo facilissimo a decomporsi, e che detuona con grande violenza (v. §. 261).

AMMONIACA ED ACIDO FLUORIDRICO. FLUORIDRATO D'AMMONIACA.
$AzH^3,HFl=465$.

§. **509**. — Consiglia Berzelius di preparare il fluoridrato d'ammoniaca col decomporre a blando calore un miscuglio di 1 parte di cloridrato d'ammoniaca AzH^3,HCl, e 2 parti ed 1|4 di fluoruro di sodio (1). Il miscuglio si pone in un crogiuolo di platino, il quale si chiude con un coperchio formato a guisa di calotta sferica, la cui convessità riguarda l'interno del crogiuolo, e nella cui concavità, che fa le veci di una cassola, si pone acqua, destinata a nissun altro scopo che a mantenere il coperchio a temperatura non maggiore di $+100^o$. Si scalda leggermente il fondo del crogiuolo; la reazione fornisce il fluoridrato d'ammoniaca che si solleva in vapori, e si condensa sulla superficie inferiore del coperchio. La reazione si esprime dalla formola

$$AzH^3,HCl+NaFl=AzH^3,HFl+NaCl.$$

Il fluoridrato d'ammoniaca è corpo che non soffre alterazione pel contatto dell'aria: si scioglie facilmente nell'acqua ed anche alquanto nell'alcool. Sotto l'azione del calore, esso si liquefa, quindi si sublima.

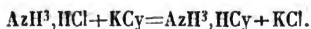
Questo corpo intacca il vetro con somma prontezza, anche quando esso è allo stato solido. Perciò esso è, come l'acido fluoridrico, e forse più, acconcio ad incidere sul vetro; basta perciò farne una soluzione nell'acqua entro un vaso di platino, poi col pennello spalmarne la superficie del vetro preparato dapprima colla vernice, su cui si segnarono i tratti od i caratteri che voglionsi incidere. Si lascia che la soluzione applicata si asciughi, poi si lava il vetro con acqua, e togliesi quindi la vernice: i caratteri od i tratti del disegno rimangono scolpiti nel vetro (*v*. §. 305).

---

(1) Si ottiene facilmente questo sale saturando carbonato di soda con acido fluoridrico.

AMMONIACA ED ACIDO CIANIDRICO. CIANIDRATO D'AMMONIACA. $AzH^3,HCy=550$.

§. **510**. — Saturando direttamente ammoniaca con acido cianidrico, si ottiene il cianidrato d'ammoniaca, il quale si può pure preparare scaldando a moderata temperatura un miscuglio di 1 eq. di cloridrato d'ammoniaca $AzH^3,HCl=668$, ed 1 eq. di cianuro di potassio $KCy=639$. La reazione si esprime dalla formola

$$AzH^3,HCl+KCy=AzH^3,HCy+KCl.$$

È un sale incoloro, assai volatile, e che spande un forte odore di acido cianidrico insieme e d'ammoniaca. È facile a decomporsi, e si converte in una materia nera, la quale conserva la forma dei cristalli medesimi decomposti.

Quando questo sale s'incontra in basi potenti, quali sono la potassa, la soda, la calce ecc., si decompone sviluppando ammoniaca, e generando cianuro di potassio o di sodio o di calcio ecc. Generasi il cianidrato d'ammoniaca nella reazione dell'ammoniaca sul carbone ad elevata temperatura, e ciò si fa con sprigionamento d'idrogeno (*v*. §. 410). Per questa ragione esso s'incontra nei prodotti della distillazione del carbone fossile, ed accompagna allo stato di vapore il gas illuminante. La calce con cui si purifica il gas illuminante decompone il cianidrato d'ammoniaca, e genera cianuro di calcio, di cui si può trarre partito nella preparazione degli altri cianuri.

AMMONIACA ED ACIDO CARBONICO.

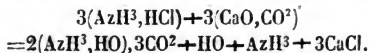
§. **511**. — Si può ottenere un composto d'ammoniaca anidra e di acido carbonico, ponendo in contatto 2 volumi di gas ammoniaco secco, ed 1 volume d'acido carbonico scevro d'umidità. Il prodotto che si ottiene ha la composizione indicata dalla formola AzH^3,CO^2; esso non contiene gli elementi dell'acqua; la sua composizione adunque si allontana grandemente da quella dei sali ammoniacali ad acido ossigenato, ai quali fu tuttavia da alcuni assimilata. Molti veri com-

posti salini si generano dall'acido carbonico e dall'ammoniaca combinati in proporzioni variabili; i prodotti contengono costantemente gli elementi di 1 eq. d'acqua, e costituiscono un gruppo assai numeroso di sali, dei quali solo esamineremo alcuni che hanno importanza per le arti.

SESQUICARBONATO D'AMMONIACA. $2(AzH^3,HO),3CO^2=1475$.

§. **512.** — Si faccia un miscuglio di 2 parti di carbonato di calce ben puro e secco, ed 1 parte di cloridrato d'ammoniaca (1) ambidue ridotti in polvere sottile, e s'introduca in una storta di *grès*, in quantità tale che ne riempisca il ventre solo pei 3|4: si collochi la storta in un fornello, in cui si possa scaldare a moderato calore, ed al suo collo si unisca un pallone condensatore, che si tenga freddo durante l'operazione, con farvi cader sopra un filo d'acqua. Si scaldi la storta; una reciproca decomposizione dei due sali tosto si manifesterà, ed un corpo bianco verrà a condensarsi sulla superficie interna del collo della storta e nel pallone formandovi una crosta cristallina. Insieme col prodotto accennato si otterrà vapore acquoso e gas ammoniaco libero. Condotta a termine l'operazione (il che si riconosce alla cessazione del condensamento dei vapori), si lascia raffreddare l'apparecchio, poscia si scompone, e si stacca il prodotto, che s'introduce in vasi di vetro che si chiudono perfettamente con turacciolo smerigliato.

In questa reazione 3 eq. di cloridrato d'ammoniaca $3(AzH^3,HCl)$, operano la decomposizione di 3 eq. di carbonato di calce $3(CaO,CO^2)$. La loro reazione si rappresenta dalla formola seguente:

$$3(AzH^3,HCl)+3(CaO,CO^2)$$
$$=2(AzH^3,HO),3CO^2+HO+AzH^3+3CaCl.$$

Dalla qual formola si comprende che i 3 eq. d'acido cloridrico contenuti nei 3 eq. di cloridrato d'ammoniaca, reagiscono sui 3 eq. di carbonato di calce, e generano 3 eq. di cloruro di calcio, che da questa

(1) Taluni consigliano di fare la mescolanza con 1 parte di sale ammoniaco e 1 1|4 od 1 1|2 di carbonato di calce.

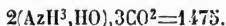
reazione nascono 3 eq. d'acqua, dei quali uno si svolge libero, e due si uniscono con 3 equivalenti d'ammoniaca, e 3 eq. d'acido carbonico che vanno a costituire il sesquicarbonato d'ammoniaca. Che dei 3 eq. d'ammoniaca uno si svolge libero, i due superstiti si uniscono coi 3 menzionati eq. d'acido carbonico, e 2 eq. d'acqua, e generano il sesquicarbonato $2(AzH^3,HO),3CO^2$. Residuo di questa operazione sarà pertanto 3 eq. di cloruro di calcio.

La purezza del sesquicarbonato d'ammoniaca è, come si comprende, dipendente dalla purezza del cloridrato d'ammoniaca che s'impiegò nella sua preparazione. Se il prodotto riuscisse colorato, sarebbe segno che esso contiene materie straniere d'origine organica, e sarebbe mestieri purificarlo con una nuova sublimazione.

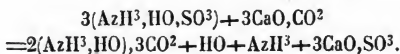
Operando con le opportune cautele perchè la decomposizione del cloridrato d'ammoniaca si faccia compiuta, e tutto si raccolga il prodotto, 100 di sale decomposto debbono fornire da 73 a 74 di sesquicarbonato d'ammoniaca. Infatti 3 eq. di cloridrato d'ammoniaca

$$3(AzH^3,HCl)=2004,$$

danno 1 eq. di sesquicarbonato d'ammoniaca

$$2(AzH^3,HO),3CO^2=1475.$$

Egualmente si può preparare il sesquicarbonato d'ammoniaca facendo reagire il solfato d'ammoniaca col carbonato di calce: qui pure abbiamo formazione d'acqua e svolgimento d'ammoniaca; poi formazione di sesquicarbonato d'ammoniaca che si sublima insieme con acqua ed ammoniaca, e per residuo, solfato di calce.

Il che d'altronde apparisce chiaro dalla seguente formola

$$3(AzH^3,HO,SO^3)+3CaO,CO^2$$
$$=2(AzH^3,HO),3CO^2+HO+AzH^3+3CaO,SO^3.$$

Dalla qual formola si deduce che per decomporre 3 eq. di solfato di ammoniaca $=2475$, si richiederanno 3 eq. di carbonato di calce $=1875$, e si otterrà 1 eq. di sesquicarbonato d'ammoniaca $=1475$. Onde si comprende che 100 di solfato d'ammoniaca debbono fornire da 59 a 60 di sesquicarbonato d'ammoniaca.

Il sesquicarbonato d'ammoniaca, giusta la formola addotta

$$2(AzH^3,HO),3CO^2,$$

contiene in 100 parti

Ammoniaca	30,91
Acqua	16,36
Acido carbonico . .	52,73
	100,00

§. **513**. — La preparazione del sesquicarbonato d'ammoniaca che abbiamo descritta, è quella col cui mezzo si ottiene il prodotto puro che trovasi in commercio ad uso della medicina e dei laboratorii chimici. Ma nelle fabbriche dei prodotti chimici si ottiene questo medesimo sale per altre vie più economiche, che qui gioverà accennare.

1° Nella distillazione secca delle materie organiche azotate (corna, peli, unghie, penne, sangue coagulato e secco ecc.), per la preparazione del carbone azotato che si destina alla fabbricazione del prussiato di potassa. Operasi questa distillazione entro caldaie di ferro, alle quali si unisce un apparecchio condensatore in cui si raccoglie il sesquicarbonato d'ammoniaca insieme a ragguardevole copia di materie oleose e bituminose di natura molto complessa.

2° Nella distillazione delle ossa, col cui mezzo si prepara il carbone animale, o nero d'ossa.

3° Nella decomposizione a cui soggiaciono le orine quando si abbandonano a se stesse in contatto dell'ossigeno. È noto come questo umore, frutto di secrezione animale, dopo qualche tempo d'esposizione all'aria, acquista una reazione alcalina pronunciatissima, e spande un vivo odore ammoniacale. Vedremo a suo tempo che le orine recenti contengono un materiale immediato, composto di carbonio, ossigeno, idrogeno ed azoto, chiamato *urea*, il quale per leggiera modificazione di composizione si converte in carbonato d'ammoniaca. Le orine putrefatte possono adunque considerarsi come una soluzione assai ricca di carbonato d'ammoniaca. Alla presenza di questo sale esse debbono il loro utile impiego nell'espurgamento delle stoffe di lana, nella fabbricazione dell'allume ammoniacale, e nella preparazione del solfato d'ammoniaca. ecc.

4° Nella distillazione del carbone fossile. Le acque di condensazione delle officine del gas illuminante, contengono carbonato di ammoniaca insieme col solfidrato e col cianidrato di questa medesima base.

La putrefazione delle sostanze animali genera sesquicarbonato di ammoniaca, il quale è volatile a non molto alta temperatura, spandesi nell'atmosfera, e serve di nutrimento alle piante che in esso ritrovano uno dei loro essenziali elementi, l'azoto.

§. **514**. — Il sesquicarbonato d'ammoniaca è solido alla temperatura ordinaria, ha reazione fortemente alcalina, sapore caustico e pungente, odore ammoniacale forte. È solubile nell'acqua; 100 parti di questo liquido sciolgono 25 parti di sale a +13°; 37 a +32°; 40 a +41°, e 50 a +49°. A temperatura superiore a +49° il sesquicarbonato si decompone e fornisce acido carbonico, talchè la soluzione si mostra effervescente.

Quando il sesquicarbonato d'ammoniaca si tratta con poc' acqua a freddo, ha luogo una decomposizione, per cui sciogliesi nell'acqua un carbonato d'ammoniaca neutro (AzH^3HO,CO^2), mentre rimane indisciolto un altro carbonato che ha per formola $AzH^3HO,2(CO^2)$, e che chiamasi *bicarbonato d'ammoniaca.*

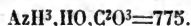
Sotto l'azione del calore il sesquicarbonato d'ammoniaca si decompone, ed a seconda della temperatura a cui soggiacque genera prodotti diversi, i quali sono altrettanti carbonati d'ammoniaca di volatilità diversa, dei quali il tener discorso tornerebbe inutile pel nostro scopo.

Il sesquicarbonato d'ammoniaca sciolto nell'acqua fredda, può assorbire ancora acido carbonico; la soluzione sottoposta ad una corrente continuata di questo gas, depone dopo qualche tempo bicarbonato d'ammoniaca, la cui composizione si rappresenta dalla formola

$$AzH^3,HO,2(CO^2).$$

Trattato il sesquicarbonato d' ammoniaca con acidi potenti, solforico, nitrico, cloridrico, acetico ecc., si decompone con effervescenza, e fornisce i sali, solfato, nitrato, cloridrato, acetato ecc. di ammoniaca.

Posto in contatto col solfato di calce, il sesquicarbonato d' ammoniaca si decompone, e genera solfato d'ammoniaca, siccome vedremo tra poco.

Ammoniaca ed acido ossalico. Ossalato d'ammoniaca.
$AzH^3,HO,C^2O^3=775$.

§. **515**. — Accenniamo questo sale d'ammoniaca, non già perchè sia di molta importanza nelle arti, ma perchè è uno dei più preziosi reagenti dei quali si possa valere il chimico nelle analisi.

Si prepara l'ossalato d'ammoniaca sciogliendo acido ossalico nell' acqua, e saturandolo quindi con ammoniaca finchè scompaia la reazione acida. Si concentra la soluzione coll'evaporazione; il sale cristallizza col raffreddamento in prismi, i quali contengono 1 eq. di acqua di cristallizzazione, cui essi perdono per l'esposizione all'aria, facendosi opachi e riducendosi in polvere.

Questo sale si scioglie in 28 volte il suo peso d'acqua fredda.

Privato d'acqua di cristallizzazione, esso contiene in 100 parti

Ammoniaca	27,42
Acqua	14,52
Acido ossalico . . .	58,06
	100,00

Nelle analisi si adopera l' ossalato d' ammoniaca a svelare la calce, cui esso precipita anche quando è unita agli acidi più potenti.

Ammoniaca ed acido solforico. Solfato d'ammoniaca.
$AzH^3,HO,SO^3=825$.

§. **516**. — Si ottiene questo sale ogni qualvolta si satura con acido solforico vuoi una soluzione d'ammoniaca caustica, vuoi la soluzione di un sale ammoniacale, il cui acido sia meno energico del solforico. Così decomponendo un carbonato d'ammoniaca con acido solforico, si ottiene il solfato d'ammoniaca e svolgimento d'acido carbonico; decomponendo solfidrato d' ammoniaca coll' acido succennato, si

ottiene ancora solfato d' ammoniaca, ed acido solfidrico che si svolge (1).

Nelle officine chimiche, nelle quali si fabbricano i sali ammoniacali mercè le orine putrefatte, si ottiene solfato d'ammoniaca ponendo in contatto con solfato di calce (gesso) le orine stesse, le quali, come dicemmo, sono ricche di sesquicarbonato d'ammoniaca. Risultano da questa reazione solfato d'ammoniaca che si scioglie nell'acqua, e carbonato di calce insolubile. Talvolta usasi decomporre col mezzo delle orine putrefatte il solfato di protossido di ferro (vetriolo verde): formasi carbonato di protossido di ferro, e solfato d'ammoniaca.

Trovasi in natura il solfato d'ammoniaca nelle regioni vulcaniche, nella Solfatura presso Napoli, nell'Etna; incontrasi pure nei lagoni della Toscana insieme coll'acido borico.

§. 517. — Il solfato d'ammoniaca è bianco, ha sapore fortemente salso ed amaro. Sciogliesi assai bene nell'acqua, cioè nel doppio del suo peso d'acqua fredda, ed in un peso eguale al suo d'acqua bollente; è poco solubile nell'alcool debole, e quasi insolubile nell'alcool rettificato. I suoi cristalli sono anidri, ed hanno la stessa forma che quelli del solfato di potassa, cioè di prismi a 6 facce; questi non si alterano pel contatto dell'aria; scaldati decrepitano, si struggono alla temperatura di $+140°$, e cominciano a decomporsi a $+280°$; i prodotti sono ammoniaca, acqua ed azoto, poi solfito d'ammoniaca, e poco solfato sublimato. La decomposizione non può effettuarsi in vaso di vetro senza che questo venga guasto.

Si compone il solfato d'ammoniaca in 100 parti da

Ammoniaca	25,76
Acqua	13,64
Acido solforico . . .	60,60
	100,00

La sua formola è conseguentemente AzH^3,HO,SO^3.

(1) L'ammoniaca gasosa AzH^3 e secca, si combina coll'acido solforico anidro SO^3 e genera con esso un composto AzH^3SO^3, che pel suo modo di comportarsi non può confondersi col solfato d'ammoniaca AzH^3,HO,SO^3, e che non ha importanza nelle arti chimiche.

Si può facilmente mutare il solfato d'ammoniaca in cloridrato di ammoniaca, col farlo reagire per via umida col cloruro di sodio. Si faccia bollire una soluzione che contenga i due sali, nel rapporto dei loro equivalenti, cioè solfato d'ammoniaca 825, e cloruro di sodio 732, e si concentri la soluzione per evaporazione: al raffreddamento essa deporrà cristalli di solfato di soda, mentre nel liquido rimarrà il cloridrato d'ammoniaca con alquanto solfato di soda.

Evaporando il liquido si avrà una massa salina da cui, col mezzo del calore, si potrà facilmente ricavare il cloridrato d'ammoniaca, che come fu detto è volatile, mentre il solfato di soda è fisso. La formola seguente esprime chiaramente questa reazione:

$$AzH^3,HO,SO^3+NaCl=AzH^3,HCl+NaO,SO^3.$$

Usasi il solfato d'ammoniaca nella preparazione dell'ammoniaca gasosa (*v.* §. 136), nella fabbricazione del carbonato d'ammoniaca, e dell'allume ammoniacale, siccome si dirà in appresso.

Trattato con eccedenza d'acido solforico, il solfato d'ammoniaca neutro si converte in solfato acido, la cui formola è

$$AzH^3,HO,SO^3+HO,SO^3.$$

Il solfato d'ammoniaca ha la proprietà di formare, con molti altri sali contenenti ossidi metallici, composti salini doppi, dei quali parleremo a suo tempo.

Ammoniaca ed acido nitrico. Nitrato d'ammoniaca.
$AzH^3,HO,AzO^5=1000.$

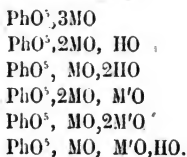
§. **518.** — Si ottiene questo sale, saturando con acido nitrico l'ammoniaca liquida, od una soluzione di carbonato d'ammoniaca. Esso cristallizza in lunghi prismi a 4 o 6 facce, bianchi, brillanti, di sapore pungente, freddo ed amarognolo: è deliquescente: si scioglie in 2 parti d'acqua fredda, ed in un peso eguale al suo d'acqua bollente. Scaldato si fa liquido a non molto alta temperatura, poi a +250 si decompone e si risolve in acqua ed in gas protossido d'azoto (§. 131). La qual decomposizione facilmente si comprende dalla semplice ispezione della sua formola AzH^3,HO,AzO^5, nella quale

troviamo gli elementi di 4 eq. d'acqua (4HO) e 2 eq. di protossido d'azoto (2AzO).

A chi rammenta ciò che abbiam detto delle proprietà del protossido d'azoto, e dell'azione sua comburente quasi altrettanto energica che quella dell'ossigeno (§. 132), non sarà cosa meravigliosa che il nitrato d'ammoniaca operi come comburente ogni qual volta venga a contatto con corpi organici o no, ma combustibili. Pertanto se questo sale si scaldi in mescolanza, ad esempio, con polvere di carbone, si osserverà una viva deflagrazione cagionata da pronta conversione del carbonio in acido carbonico.

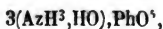
Ammoniaca ed acido fosforico.

§. **519**.—L'acido fosforico PhO^5 si può combinare in diverse proporzioni coll'ammoniaca basica (AzH^3,HO), onde nascono diversi fosfati. Ricordiamo in questo punto ciò che abbiam detto tenendo discorso dell'acido fosforico (§. 315); che cioè esso può trovarsi in combinazione con 1 o con 2 o con 3 eq. d'acqua, acquistando per questi diversi gradi d'idratazione la facoltà di combinarsi con diverse proporzioni di basi. Abbiamo detto in quell'occasione che l'acido fosforico comune, quello che si ricava dalle ossa col mezzo dell'acido solforico, è *tribasico*, capace cioè di combinarsi con 3 eq. di una base (MO). La formola adunque generica dei sali che quest'acido fosforico può generare sarà $3MO+PhO^5$. L'esperienza ha poi dimostrato che in questo genere di sali, agli equivalenti di un ossido metallico, si possono sostituire equivalenti d'altri metalli, ed in deficienza di questi anche l'acqua, la quale in questo caso fa manifestamente l'ufficio di base. Onde i fosfati ingenerati dall'acido fosforico tribasico possono prendere queste diverse forme.

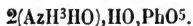
$$PhO^5,3MO$$
$$PhO^5,2MO, HO$$
$$PhO^5, MO,2HO$$
$$PhO^5,2MO, M'O$$
$$PhO^5, MO,2M'O$$
$$PhO^5, MO, M'O,HO.$$

M' significando un metallo diverso da M.

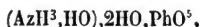
L' acido fosforico combinandosi in diverse proporzioni coll' ammoniaca dà origine a tre fosfati diversi, nei quali si scorge mantenuta la sostituzione dell'acqua alla base, la quale qui non è più un ossido metallico, ma il gruppo molecolare che costituisce l' ammoniaca basica (AzH^3,HO).

Abbiamo infatti un primo fosfato d'ammoniaca che si compone secondo la formola

$$3(AzH^3,HO),PhO^5,$$

in cui si trovano 3 eq. d'ammoniaca basica uniti ad 1 eq. d' acido fosforico.

Un altro fosfato ha la formola seguente:

$$2(AzH^3HO),HO,PhO^5.$$

Scorgesi in questa formola 1 eq. d' acqua sostituito ad 1 eq. d' ammoniaca (AzH^3,HO); finalmente un terzo fosfato si conosce che ha la formola

$$(AzH^3,HO),2HO,PhO^5,$$

in cui v'ha 1 solo eq. d'ammoniaca basica, e 2 eq. d'acqua che tengono le veci d'altrettanti equivalenti di base.

Di questi sali quello che ha qualche importanza per le arti è il fosfato neutro, quello cioè in cui 1 solo eq. d'ammoniaca è sostituito da 1 eq. d'acqua.

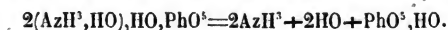
Fosfato d'ammoniaca neutro $2(AzH^3,HO),HO,PhO^5=1662$.

§. **520.** — Si prepara questo sale versando un leggero eccesso di ammoniaca liquida in una soluzione di fosfato acido di calce, quale si ottiene allorchè si decompone il fosfato di calce delle ossa col mezzo dell'acido solforico (*v:* §. 317). Si precipita un fosfato basico di calce insolubile, mentre il fosfato neutro d'ammoniaca rimane in soluzione. Si evapora il liquido a conveniente concentrazione, e si abbandona al raffreddamento perchè se ne separino i cristalli. Durante l'evaporazione si sprigiona dal liquido alquanto ammoniaca; per

la qual cosa torna necessario aggiungergliene al termine della concentrazione una sufficiente quantità per dargli una reazione moderatamente alcalina.

Cristallizza questo fosfato d'ammoniaca in prismi quadrilateri; ha reazione sensibilmente alcalina, si scioglie in 4 volte il suo peso di acqua fredda, ed in minore quantità d'acqua bollente.

Questo sale scaldato si fa liquido, entra in effervescenza, e si decompone perdendo tutta l'ammoniaca che esso contiene, e l'acqua che costituiva questa allo stato di base: rimane come residuo l'acido fosforico unito ad 1 eq. d'acqua che il calore non può discacciare. La qual decomposizione si esprime dalla seguente formola:

$$2(AzH^3,HO),HO,PhO^5 = 2AzH^3 + 2HO + PhO^5,HO.$$

Il residuo di questa decomposizione è l'acido fosforico vetroso di cui abbiamo già parlato altra volta (§. 315).

Gli altri fosfati d'ammoniaca che si conoscono non hanno interesse per noi.

Fosfato d'ammoniaca e di soda
$(NaO,HO),(AzH^3,HO),HO,PhO^5+8HO=2737.$

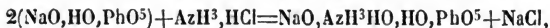
§. **521.** — Ottiensi questo sale sciogliendo insieme in 2 parti di acqua bollente, 6 o 7 parti di fosfato di soda cristallizzato

$$2(NaO),HO,PhO^5$$

con 1 parte di cloridrato d'ammoniaca (AzH^3,HCl): la soluzione si abbandona al raffreddamento; essa depone grossi cristalli trasparenti che sono appunto di fosfato doppio di soda e d'ammoniaca. L'acqua madre ritiene cloruro di sodio quasi puro. Il sale in tal guisa preparato vuol essere ridisciolto e portato nuovamente a cristallizzare; a tal fine lo si scioglie nell'acqua bollente in proporzione tale che la soluzione riesca satura; questa si rende alcalina con addizione di poca ammoniaca, il che è necessario per conservare neutro il liquido, il quale, per una bollizione continuata, si scompone in parte, perdendo ammoniaca. Col raffreddamento si ottengono cristalli assai volumi-

nosi, prismatici, di sale puro, rimanendo nell'acqua madre quel poco di cloruro di sodio che lo imbrattava.

La composizione di questo sale è quella di un fosfato, in cui 1 eq. d'acido fosforico satura 3 eq. di basi differenti cioè, 1 di soda (NaO), 1 d'ammoniaca (AzH^3,HO) ed 1 d'acqua (HO). Nei suoi cristalli inoltre si contengono 8 eq. d'acqua combinata, la quale non è basica. Come questo sale si generi si comprende dalla seguente formola :

$$2(NaO,HO,PhO^5)+AzH^3,HCl=NaO,AzH^3HO,HO,PhO^5+NaCl,$$

donde si vede che dei 2 eq. di soda, uno si converte in sodio per combinarsi col cloro e formare cloruro di sodio ; l'ossigeno che era con esso combinato genera acqua coll'idrogeno dell'acido medesimo. Frattanto l'ammoniaca, unita all'acqua ingenerata, è divenuta perciò capace di saturare un ossiacido, si unisce al superstite fosfato di soda, onde nasce il fosfato doppio quale l'abbiamo descritto.

I cristalli di questo sale esposti lungo tempo all'aria, si sfioriscono, perdendo acqua di cristallizzazione ed ammoniaca. Questa decomposizione che lenta ed incompiuta succede a temperatura ordinaria, si fa intera e rapida ad elevata temperatura ; il residuo è un fosfato di soda NaO,PhO^5 diverso dal fosfato di soda da cui il sale doppio avea preso origine, meno ricco cioè di base, poichè a vece di 2 eq. di soda ne contiene un solo. Questo residuo, fusibile ad alta temperatura, ha come il biborato di soda la proprietà di combinarsi, per via secca, con parecchi ossidi metallici, e formare con essi dei composti ora incolori, ora colorati di particolari tinte, le quali servono al chimico d' indizio per riconoscere la presenza di questo o di quel metallo nell'analisi qualitativa.

Il fosfato di soda e d'ammoniaca trovasi bello e formato nell'orina umana, e se ne separa quando essa si concentra per conveniente evaporazione : onde il nome che gli si diede da alcuni di *sale delle orine*.

Bario. Ba=855.

§. **522**. — Il bario, radicale della barita, fu come il potassio ed il sodio, scoperto da Davy col mezzo della pila.

È un metallo che si assomiglia grandemente al potassio ed al sodio; ha colore bianco argentino; è pronto ad ossidarsi quando si trova in contatto coll'ossigeno anche alla temperatura ordinaria.

Più denso che l'acqua, si affonda in questo liquido, e lo decompone ossidandosi prontamente e svolgendo idrogeno. Richiede per liquefarsi una temperatura che si avvicina a quella del calore rosso: inutilmente si tenterebbe di volatilizzarlo in un tubo di vetro; alla temperatura che a tal uopo si richiederebbe esso opera come riducente sulle pareti del tubo, e si ossida a loro dispendio.

Bario ed ossigeno.

§. **523**. — Si unisce il bario all'ossigeno in due proporzioni diverse e genera due ossidi distinti: uno, il meno ricco d'ossigeno, chiamasi *protossido di bario* o *barita;* l'altro, che ha doppia proporzione d'ossigeno, prende il nome di *biossido di bario*.

Protossido di bario o barita. BaO=955.

§. **524**.—In natura non si rinviene barita allo stato d'isolamento: la sua basicità, energica quasi altrettanto quanto quella della potassa e della soda, ci spiega bastantemente questo fatto: sibbene la natura ci offre nel regno minerale due composti salini, nei quali esso fa le parti di base, cioè il *solfato di barita*, detto dai mineralogici *barita solfatata*, *spato pesante* od anche *baritina*, ed il carbonato di barita a cui si diede il nome di *Witherite*. Ambidue questi composti forniscono la materia prima da cui si ricava la barita.

Per estrarre la barita dagli accennati prodotti naturali puossi procedere per diverse vie, che qui solo sommariamente accenneremo, riserbandoci di dichiararle tra poco.

1° Riducendo il solfato di barita naturale in solfuro; decomponendo questo col mezzo dell'acido nitrico, e sottoponendo quindi il nitrato secco a decomposizione col mezzo del calore.

2° Calcinando fortemente il carbonato di barita misto con carbone e lisciviando il residuo.

3° Decomponendo una soluzione di monosolfuro di bario col mezzo dell'ossido di rame.

4° Decomponendo il carbonato di barita con acido nitrico, e calcinando il nitrato così ottenuto.

La barita preparata per via secca col mezzo della calcinazione del nitrato, presenta la composizione seguente in 100 parti

Bario	89,53
Ossigeno	10,47
	100,00

Partendo da questa composizione si deduce che in quest' ossido 100 d'ossigeno si trovano combinati con 855 di metallo. Questo numero pertanto indicherà appunto l'equivalente del bario, il cui simbolo è Ba, e la barita avrà la formola BaO, la quale ne indicherà l'equivalente =955, che è appunto, siccome si vedrà in appresso, la quantità in peso di questa base che genera sali neutri combinandosi cogli equivalenti degli acidi solforico, nitrico ecc.

§. **525.** — La barita ottenuta per via secca è una massa porosa, di colore bigio sporco, inodora, di sapore acre caustico altrettanto forte che quello della potassa e della soda, d'una densità ragguardevole, onde il suo nome di *barita* (dal vocabolo greco *baros* che significa *pesante*).

Essa è infusibile alle più elevate temperature dei nostri forni, e solo si fonde alla fiamma del cannello a gas idrogeno ed ossigeno.

Esposta all'aria ne attrae acqua, e contemporaneamente l'acido carbonico, e si riduce in polvere. In contatto dell'aria umida, ma priva d'acido carbonico, essa si sfiorisce, s'imbianca e si converte in idrato. Avida d'acqua, se si bagna con piccola proporzione di questo liquido essa si scalda fortemente, e talvolta, evaporata l'acqua ecce-

dente, si fa rossa per incandescenza. L' idrato che in tal guisa si ottiene è bianco e più voluminoso della barita anidra che lo produsse: esso è solubile in 4 volte il suo peso d'acqua; la soluzione preparata a caldo e satura, introdotta in un fiasco che si chiuda a dovere con un turacciolo, depone col raffreddamento la barita idratata in cristalli, i quali hanno forma di prismi esagonali: questi si compongono in 100 parti da

Barita	45,91
Acqua	54,09
	100,00

onde, per 1 eq. di barita =955, essi contengono 10 eq. d'acqua =1125 ed hanno la formola BaO,10HO. Quando questo idrato di barita si sottopone all'azione del calore, se ne discacciano 9|10 dell' acqua, e si ottiene per residuo un idrato in cui 1 eq. di barita =955 sta unito ad 1 eq. d'acqua =112,5, la cui formola perciò è BaO,HO. Da questo idrato riuscirebbe impossibile ricavare barita anidra, per mezzo di calore anche intensissimo. Chiamasi *acqua di barita* una soluzione di questa base; tale è l'acqua madre da cui si separarono i cristalli dell'idrato BaO,10HO. Essa è un liquido incoloro, dotato di sapore caustico, e di reazione alcalina energica sulla carta reagente di tornasole arrossata dagli acidi, e su quella di curcuma. Conservata in vaso chiuso dura limpidissima; ma per poco che venga lambita dall'aria, si copre d'una pellicola leggera bianca, la quale s' ingrossa se il contatto dell'aria si continua, e finalmente si presenta come una crosta densa di carbonato di barita.

La barita è tra le basi le più potenti, e si combina con grande energia di affinità cogli acidi tanto per via umida quanto per via secca. Posta in reazione con acido solforico monoidratato, si combina subitamente con esso, con elevazione grandissima di temperatura, e facendosi incandescente.

Le reazioni della barita coi corpi semplici non metallici si assomigliano a quelle della potassa e della soda, onde non crediamo necessario l'esporle. Parimente la barita opera come un alcali potente sui corpi organici, producendo in essi quelle modificazioni che descrivemmo parlando della potassa e della soda.

BIOSSIDO DI BARIO. $BaO^2=1055$.

§. **526**. — La barita anidra scaldata a calore rosso nascente in un' atmosfera di gas ossigeno o nell'aria atmosferica, si soprossida e si converte in quel composto che i chimici conoscono sotto il nome di *biossido di bario*. La ragione di questo nome sta nella composizione stessa di questo corpo, il quale per una quantità determinata di bario contiene una quantità d' ossigeno doppia di quella che si contiene nella barita. Esso risulta adunque da 1 eq. di bario $Ba=855$, e 2 eq. d'ossigeno $2O=200$. La sua formola BaO^2 corrisponde alla seguente composizione in 100

Bario	81,04
Ossigeno	18,96
	100,00

A preparare quest'ossido s'introduce la barita anidra quale, si ottiene dalla decomposizione del nitrato di barita, in un tubo di porcellana che si adagia in un piccol forno, in cui col mezzo di un fuoco moderato lo si scalda a rosso nascente. Caldo essendo il tubo, si fa passare per esso una corrente di gas ossigeno (1). L'assorbimento si fa così compiuto, che niun indizio d'ossigeno si manifesta all'estremo del tubo opposto a quello per cui esso s' introduce. L' operazione è terminata quando cessa l' assorbimento, ed il gas esce all' estremo libero del tubo di porcellana.

Non essendo molto elevata la temperatura a cui la combinazione dell' ossigeno colla barita si effettua, si può questa operazione eseguire anche assai bene con una storta di vetro tubulata, di cui si riempie il ventre fino a metà della sua altezza con frantumi di barita anidra, ed in cui si fa pervenire una corrente di gas ossigeno col mezzo

(1) Si credette per lungo tempo che per preparare il biossido di bario si dovesse impiegare gas ossigeno privo affatto di umidità: le sperienze di Boussingault hanno dimostrato, che l'assoluta siccità del gas ossigeno rende difficile il suo combinarsi colla barita; la produzione del biossido di bario riesce facilissima con ossigeno umido, o con barita, la quale per breve esposizione all'aria abbia assorbito alquanto vapore acquoso.

di un tubo che passando per la tubulatura va ad aprirsi in fondo del ventre. La storta vuol essere collocata in un piccol forno in cui essa si scalda moderatamente per quella parte che contiene la barita. Terminata l'operazione si può estrarre il biossido di bario pel collo della storta. A vece dell'ossigeno puro si può adoperare l'aria atmosferica. Condotta questa sopra la barita anidra riscaldata, le cede tutto il suo ossigeno, e si converte in azoto puro.

A preparare il biossido di bario può pure servire l'idrato di barita BaO,HO: questo, che è stabile e non si decompone per la forza di calore, tuttochè intentissimo, soggiace a decomposizione quando si trova in una corrente di gas ossigeno continuata, e sotto l'azione contemporanea di calore rosso nascente, per modo che all'equivalente d'acqua che si discaccia si sostituisce 1 eq. d'ossigeno onde nasce il biossido.

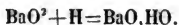
§. **527**. — Il biossido di bario ha un colore grigio sporco; triturato e misto con acqua, si cangia in una polvere bianchissima e sottilissima che è l'idrato di biossido di bario, senza tuttavia che in questa sua mutazione si sviluppi calore: questo idrato è pochissimo solubile (1).

Il biossido di bario può essere scaldato a calore rosso senza che si decomponga, ma a temperatura più elevata, ed in vaso aperto, esso si risolve in barita ed ossigeno che si svolge. Più rapidamente e con maggior pienezza di risultamento si decompone il biossido di bario quando si sottopone ad una corrente di vapore acquoso sotto l'influenza contemporanea del calore. Scacciato l'ossigeno la barita residua si combina coll'acqua e si converte in idrato BaO,HO. La

(1) Secondo Liebig e Vöhler si può facilmente preparare l'idrato di biossido di bario, ponendo barita anidra in frantumi in un crogiuolo di platino, scaldandovelo fino a rosso scuro, quindi aggiungendovi a piccole dosi del clorato di potassa; questo si decompone, e svolge ossigeno, il quale incontrando la barita con essa si combina generando biossido di bario. Si riconosce effettuarsi la combinazione al mostrarsi la barita incandescente quando si aggiunge clorato di potassa. La massa che così si ottiene è un misto di cloruro di potassio e di biossido di bario. Si liscivia la massa raffreddata con acqua fredda, la quale scioglie ed esporta il cloruro di potassio; l'idrato di biossido di bario, il quale è poco solubile, rimane quale residuo, che si asciuga tra fogli di carta, e con esposizione all'aria secca e fredda. Giusta i citati chimici l'idrato di biossido di bario contiene 6 equivalenti d'acqua, ed ha la forma $BaO^2,6HO$.

temperatura a cui il vapore acquoso decompone il biossido di bario, è inferiore al calore rosso nascente (1). Diluito nell'acqua, il biossido di bario si decompone quando il liquido in cui è immerso si porta alla bollizione e fornisce ossigeno.

Il biossido di bario opera sui corpi combustibili, e sotto l'influenza del calore come un corpo ossidante. Scaldato in un'atmosfera di gas idrogeno, esso si fa incandescente, assorbe rapidamente il gas, e si converte in idrato di barita

$$BaO^2+H=BaO,HO.$$

Misto con polvere di carbone e con essa scaldato fortemente si converte in un miscuglio di barita e carbonato di barita

$$2BaO^2+C=BaO+BaO,CO^2.$$

Introdotto in polvere entro soluzioni di sali metallici perde ossigeno e si converte in barita, che scaccia l'ossido metallico, il quale per l'ossigeno fornito dal biossido passa, se pure ne è capace, a grado superiore d'ossidazione.

Reagendo cogli acidi il biossido di bario presenta fenomeni diversi secondo la diversa natura di quelli. Incapace di salificarsi (ossido singolare) esso talvolta fornisce ossigeno che si sprigiona (coll'acido carbonico ad esempio) e ridotto a barita si combina coll'acido. Tal altra si decompone, ma l'ossigeno che esso fornisce si unisce coll'acqua e con questa chimicamente combinandosi, genera quel composto che chiamasi *acqua ossigenata*, di cui diremo tra breve alcune parole: tale è il fatto che si presenta quando si discioglie il biossido di bario nell'acido cloridrico.

(1) Questo fatto sembra essere in manifesta contraddizione con quello che accennammo nel paragrafo precedente, della decomposizione cioè dell'idrato di barita per mezzo dell'ossigeno condottovi sopra in forma di corrente, e consecutiva formazione di biossido di bario. Nell'un caso infatti l'ossigeno scaccia il vapore acquoso, nell'altro il vapore medesimo scaccia l'ossigeno. Avvertasi tuttavia che le circostanze dello sperimento cangiano: nel primo predomina la massa dell'ossigeno che affluisce; nel secondo la massa del vapore acquoso è predominante: ciò basta a dar ragione della possibilità dei due modi di decomposizione. Nella storia chimica dei corpi cosifatte inversioni di reazioni, dipendenti dall'aver predominio questo o quello tra i corpi reagenti, si presentano assai frequenti. L'idrogeno riduce il ferro dal suo ossido, generando acqua; il vapore acquoso si decompone in contatto del ferro rovente cedendogli ossigeno, e sviluppando idrogeno libero.

§. **528.** — Quanto abbiam detto intorno alla composizione ed al modo di comportarsi del biossido di bario, ci pone sulla via di dire d'un metodo di preparazione dell'ossigeno puro, che fu in questi ultimi anni proposto da Boussingault, siccome quello col cui mezzo si potrebbero ottenere a buonissimo conto quantità grandi di questo corpo, il quale, così facilmente ed economicamente procacciato, potrebbe tornare di grande utilità nell'industria per produrre elevatissime temperature.

Il citato chimico studiando le circostanze nelle quali si genera e si scompone il biossido di bario, riconobbe, che una corrente d'aria atmosferica, priva d'acido carbonico, e contenente vapore acquoso converte la barita idratata in biossido di bario a temperatura inferiore al rosso nascente: e che una corrente di vapore acquoso facilmente decompone il biossido di bario discacciandone la metà dell'ossigeno e convertendolo in barita idratata (§. 527). Su questo principio egli fondò il suo procedimento, e la costruzione dell'apparecchio che ora descriveremo, e che è rappresentato dalla *fig.* 269.

In un forno di terra cotta F, munito del suo coperchio C, ed in cui si possa moderare la forza del fuoco, sta adagiato un tubo di porcellana T T' di alcuni cent. di diametro, in cui s'introduce un miscuglio di calce viva e di barita caustica, quale si ottiene dalla decomposizione del nitrato. All'estremo T di questo tubo si unisce con una lutatura una canna metallica, la quale si biforca in due braccia; coll'una, munita di chiavetta R' comunica con una piccola caldaia a vapore C', coll'altra, provveduta essa pure di chiavetta R, comunica con una bottiglia a due colli B che contiene soluzione di potassa caustica, in cui pesca una canna di vetro S che uscendo per una delle tubulature si apre all'esterno. All'altro estremo del tubo T' sta unito un tubo di vetro, che si divide esso pure in due braccia: di queste uno munito di chiave R'' si unisce ad un aspiratore A, il cui uso è di determinare una corrente d'aria nel tubo TT', l'altro deve far l'ufficio di tubo abduttore, e discendendo verticalmente si unisce ad una piccola bottiglia a due colli *p* contenente alquanto mercurio in cui esso s'immerge. Da questa bottiglietta parte un ultimo tubo, il quale ripiegandosi in direzione orizzontale, s'introduce in un gasometro od altro serbatoio acconcio a raccogliere i corpi gasosi.

È l'aspiratore un ampio vaso metallico cilindrico A, collocato sopra un sostegno: dal centro del suo fondo superiore parte un tubo munito

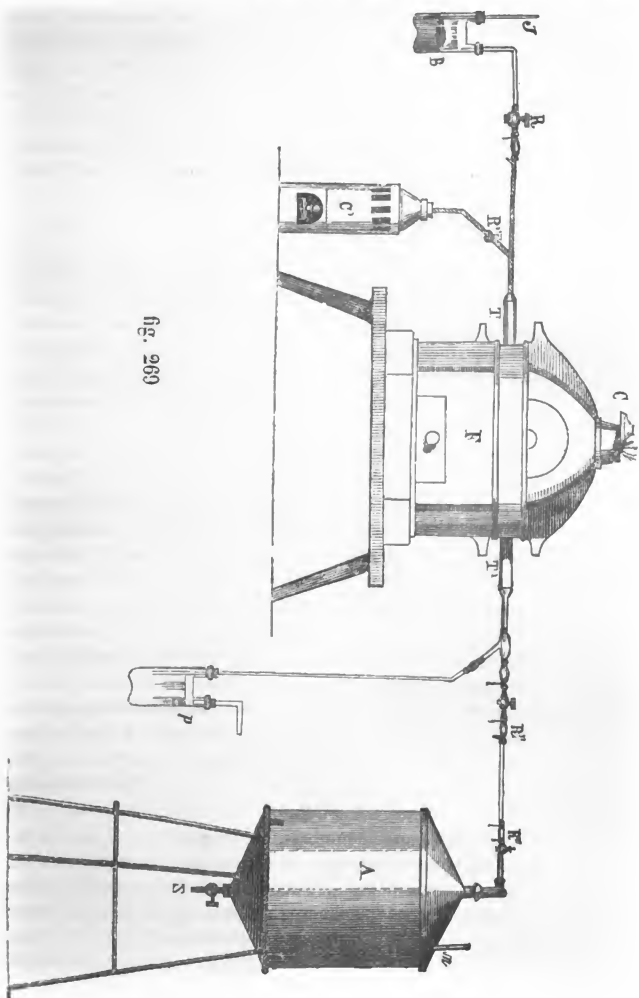



fig. 269

di chiavetta R''' che si unisce col tubo portante la chiavetta R''; dal centro del suo fondo inferiore discende un altro tubo, a cui è pure annessa una chiavetta Z: al fondo superiore è pure unito un tubo verticale assai ampio *m*, col cui mezzo si può riempire d'acqua l'aspiratore, e che si chiude con un turacciolo. Come con questo recipiente si determini una corrente d'aria nel tubo T' è cosa facile a comprendersi: basta per ciò che essendo esso pieno d'acqua, chiuso il tubo *m*, si aprano le chiavette R''' ed R'', e quindi la chiavetta Z. L'acqua fluirà pel tubo unito a quest'ultima, e l'aria verrà a prenderne il posto nell'aspiratore, passando per S, B, e TT'.

L'apparecchio essendo così disposto si fa un fuoco moderato nel fornello, e quando il tubo TT' è portato al rosso nascente, chiusa essendo la chiavetta R', si apre la chiave R; contemporaneamente si determina l'afflusso dell'acqua contenuta nell'aspiratore aprendo le chiavette Z, R''' R''. L'aria passando nel tubo TT' v'incontra la barita e le cede il suo ossigeno, per modo che nell'aspiratore non penetra che l'azoto residuo. Ossidata la barita si sospende l'efflusso dell'acqua dall'aspiratore, si chiudono le chiavi RR''' R'' e Z, ed aperta la chiavetta R, per essa si slancia il vapore nel tubo di porcellana. Questo reagisce sul biossido di bario e ne scaccia l'ossigeno, combinandosi colla barita residua, e costituendola in idrato. L'ossigeno scacciato dal tubo TT', passa allora pel tubo abduttore, ed attraversando il mercurio della bottiglia P, si raccoglie nel gasometro. Quando cessa lo svolgimento del gas è da argomentarsene che tutto il biossido di bario fu decomposto. Allora si aprono le chiavi R R''' R'' e Z, e chiudesi la chiave R della caldaia a vapore, e col mezzo dell'aspiratore si ricomincia il passaggio dell'aria per mezzo il tubo TT'. L'idrato di barita, che il vapore acquoso avea generato, a sua volta si decompone, e si converte ancora in biossido, che per una seconda volta si decompone col vapore e fornisce una nuova quantità d'ossigeno.

Abbiam detto che nel tubo TT' si pone un miscuglio di calce e barita caustica. Usasi questo miscuglio affine di evitare che la barita convertita in idrato dal vapore acquoso si faccia liquida, siccome accadrebbe colla barita pura. Dispersa in una massa non fusibile, essa, tuttochè idratata e sottoposta all'azione del calore, conserva la sua permeabilità all'aria, sicchè facilmente assorbe ancora l'ossigeno per mutarsi in biossido.

L'aria che ossida la barita si lava in B in soluzione di potassa caustica affinchè perda l'acido carbonico che condotto nel tubo TT' convertirebbe una parte della barita in carbonato.

Le sperienze di Boussingault eseguite con un apparecchio simile al descritto, hanno dato tali risultamenti che ragionevole riesce il credere che il descritto procedimento di preparazione dell'ossigeno possa divenire fecondo d'applicazioni all'industria. La teoria indica che 1055 di biossido di bario danno 100 d'ossigeno, e che questo peso d'ossigeno si ottiene operando sopra 955 di barita caustica; e poichè 1 litro d'ossigeno pesa gr. 1,429, così se ne deduce che da gr. 955 di barita convertita in biossido si possono ricavare litri 70 incirca di gas ossigeno. Quando a vece di un solo tubo e di piccol diametro si collocassero in un solo forno parecchi tubi di diametro ragguardevole, potrebbe operarsi su d'una maggior quantità di barita. Suppongasi che questa sia di 10 chilog., ad ogni ossidazione e riduzione col mezzo del vapore se ne ricaverebbero 733 litri d'ossigeno. Supponendo poi che in 24 ore si potessero eseguire 5 operazioni successive, si otterrebbero in questo spazio di tempo 3665 litri di gas ossigeno. Avvertasi che le operazioni di ossidazione e deossidazione della barita non esigono temperatura molto elevata, onde la spesa del combustibile si ridurrebbe a poco.

Parrà forse a taluno che il procacciarsi considerevoli quantità di barita caustica non sia cosa molto agevole, e che in ciò appunto possa trovarsi il maggiore ostacolo che incontrerebbe chi si accingesse a seguir questo metodo per la preparazione dell'ossigeno ad uso delle arti. Ma il preparare grandi quantità di barita non è più un problema di malagevole risoluzione, siccome vedremo tra poco. Quanto poi al vantaggio che ricavar si potrebbe da un'abbondante produzione d'ossigeno a buon mercato, nissuno è che osi porlo in dubbio. Certamente con esso si potrebbero ottenere combustioni di una straordinaria energia con produzione di elevatissime temperature, mercè le quali si conseguirebbero facilmente tali effetti, che invano si cercherebbe produrre col mezzo dell'aria atmosferica, la quale rappresenta solo 1|5 del suo volume d'ossigeno.

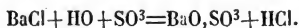
§. 529. — Abbiam detto che il biossido di bario non si combina come tale coi corpi acidi, e che quando trovasi in reazione con questi si decompone convertendosi in barita che si salifica, ed in ossigeno, il quale o libero si sprigiona, o si combina coll'acqua e

sopraossida l'idrogeno, generando quel composto che chiamasi *acqua ossigenata* o *biossido d'idrogeno*. Questo corpo merita che ne diciamo qualche parola, perciocchè non è privo di utile applicazione.

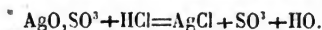
Prendasi biossido di bario, e ridottolo in polvere in un mortaio, vi si aggiunga acqua in quantità sufficiente per convertirla in una poltiglia liquida. D'altra parte si faccia in una cassola di porcellana un miscuglio di 1 parte d'acido cloridrico concentrato e puro, e 3 parti d'acqua. La cassola s'immerga in un bagno d'acqua ghiacciata, quindi nel liquido acido che essa contiene s'introduca del biossido di bario stemperato nell'acqua finchè più nulla non se ne disciolga. A questo punto si ha una soluzione di cloruro di bario, e già trovasi combinata coll'acqua quella quantità d'ossigeno che costituiva la barita allo stato di biossido. La reazione si esprime dalla formola seguente:

$$BaO^2+HCl=BaCl+HO^2.$$

In questa prima operazione trovasi tutto l'acido cloridrico saturato dalla barita: il liquido contiene, oltre al cloruro di bario, una certa quantità d'acqua ossigenata diluita in un volume assai ragguardevole d'acqua. Si potrebbe ora aggiungere al liquido una nuova quantità d'acido cloridrico, e quindi nuovo biossido di bario, onde si genererebbero nuovamente cloruro di bario che rimarrebbe in soluzione e nuova acqua ossigenata, la quale si aggiungerebbe a quella già prodotta nella prima operazione. Se non che il liquido riuscirebbe sommamente carico di cloruro di bario, cui convien meglio eliminare. A tal fine si aggiunge al liquido, dopo la prima dissoluzione di biossido di bario, tanto d'acido solforico alquanto diluito con acqua che basti a precipitar tutta la barita che sta disciolta, la quale si rende insolubile convertendosi in solfato di barita: il liquido ritorna ad essere intensamente acido pel ripristinamento d' acido cloridrico, siccome si scorge dalla formola seguente:

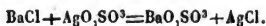
$$BaCl+HO+SO^3=BaO,SO^3+HCl.$$

Esso è perciò nuovamente capace di disciogliere altro biossido di bario, e generare una nuova quantità d'acqua ossigenata senza che sia necessario ricorrere all' addizione d' acido cloridrico. Così si procede ripetendo questa operazione, finchè l'acqua siasi arric-

chita d'una ragguardevole quantità di biossido d'idrogeno. A questo punto è necessario eliminare il cloruro di bario, e ciò si fa aggiungendo al liquido una sufficiente quantità d' acido solforico, tale cioè che tutta la barita ne sia precipitata: così si riconduce il liquido ad un miscuglio d'acqua ossigenata, acqua comune ed acido cloridrico libero: in questo si versa solfato d'argento, col cui mezzo tutto l'acido cloridrico si converte in cloruro d'argento

$$AgO,SO^3+HCl=AgCl+SO^3+HO.$$

Resta libero l'acido solforico del solfato d'argento, e lo si precipita aggiungendo al liquido quella quantità di barita idratata che è necessaria per convertire tutto l'acido solforico in solfato di barita. Se si operò con riguardo l'addizione della barita, il liquido è condotto ad essere unicamente una soluzione d'acqua ossigenata nell'acqua comune; questa si pone sotto la campana della macchina pneumatica sopra un vaso contenente acido solforico, con che evaporandosi l' acqua, si conseguisce l' acqua ossigenata allo stato di liquido denso quasi a consistenza di sciroppo (1).

A vece di procedere siccome abbiamo detto, si può scegliere quest' altra via, la quale conduce ad ottenere acqua ossigenata, non a gran segno di concentrazione, non purissima, ma tale che basti per gli usi delle arti. Si diluisce il biossido di bario nell' acqua, acida per acido cloridrico, poi quando l' acidità è scomparsa si aggiunge al liquido una nuova proporzione d' acido cloridrico e di biossido di bario, e così si ripete questa operazione tre o quattro volte finchè l'acqua sia discretamente ricca d'ossigeno. Essa allora contiene gran quantità di cloruro di bario da cui si libera sottoponendola ad un raffreddamento fino a —10°, che si produce con un misto frigorifico. Sotto questo abbassamento di temperatura il cloruro di bario si separa dal liquido quasi in totalità, non rima-

(1) Quando si ha acqua ossigenata contenente cloruro di bario, si può eliminare questo sale aggiungendo al liquido ed a piccole proporzioni del solfato d'argento, finchè più non vi produca verun precipitato. È d'uopo non eccedere nell'addizione di questo sale d'argento; se ciò accadesse converrebbe precipitarlo con alquanta soluzione di cloruro di bario. I due sali reciprocamente decomponendosi generano due nuovi sali, ambidue insolubili, che si precipitano.

$$BaCl+AgO,SO^3=BaO,SO^3+AgCl.$$

nendone in soluzione che una piccola porzione, che non è d'ostacolo a che l' acqua ossigenata si possa adoperare ai suoi usi (1).

Quando vuolsi preparare acqua ossigenata è mestieri adoperare biossido di bario che sia puro per quanto è possibile; spesso esso si prepara con barita, la quale è impura per miscela di silice o di allumina provenienti dal crogiuolo in cui si decompose il nitrato; questi corpi stranieri, che niuna parte prendono nella produzione dell'acqua ossigenata, esercitano per l'incontro su questa un'azione decomponente, la quale fa sì che ad un certo segno di concentrazione essa abbandoni una ragguardevole proporzione del suo ossigeno.

Vuolsi inoltre che le operazioni diverse di dissoluzione del biossido di bario nell'acido cloridrico, e di precipitazione della barita col mezzo dell'acido solforico, si eseguiscano a bassa temperatura, il che si ottiene tenendo la cassola di porcellana in cui si opera costantemente immersa entro acqua ghiacciata.

§. **530.** — L' acqua ossigenata pura, e portata al suo massimo grado di concentrazione col mezzo dell' evaporazione, ha la composizione che le abbiamo assegnata, risultante cioè da 1 eq. d'idrogeno $H=12,5$, e 2 eq. d' ossigeno $O^2=200$. La sua formola è HO^2. In 100 parti essa contiene

Ossigeno	94,11
Idrogeno	5,89
	100,00

Ma dei 2 eq. d'ossigeno che trovansi in questo composto, 1 è trattenuto da così debole affinità, che per cagioni lievissime se ne separa. Infatti basta a tale effetto che la temperatura dell'acqua ossigenata si elevi a $+15°$ o $+20°$, perchè ossigeno libero già se ne svolga; e la decomposizione procede più rapida e con forte effervescenza a temperature superiori. L'instabilità è tanto più grande quanto più ragguardevole è la concentrazione di questo composto.

L' ossigeno che si sprigiona dall' acqua ossigenata ha poi la rimarchevole proprietà d'essere in alto grado proclive alle combina-

(1) Ad ogni modo questo piccol residuo di cloruro di bario, si può eliminare senza difficoltà col mezzo del solfato d'argento.

zioni, e di unirsi facilmente a tali corpi, coi quali in altre circostanze non si unirebbe. Così l'ossido di rame ottenuto per precipitazione, e gli ossidi di zinco e di niccolo passano in contatto con essa allo stato di perossidi. Alcuni solfuri metallici, quali sono quelli di piombo, di rame, d'antimonio, si ossidano per essa e si convertono in solfati. Ed è questa la reazione su cui si fonda la sua applicazione, che grandemente utile può tornare alla pittura pel ristauro dei quadri alterati dalle esalazioni solfuree. I quadri ad olio, a lungo conservati in luoghi pubblici, o malauguratamente custoditi in camere prossime a cessi, dai quali spesso esalano prodotti della putrefazione delle materie organiche, e pertanto acido solfidrico e solfidrato d'ammoniaca, si anneriscono specialmente in quelle parti nelle quali il pittore fece uso di biacca, sia pei lumi bianchi sia per diluire altri colori. A ripristinare le tinte primitive, e ricondurre alla loro pristina bellezza i dipinti in tal modo alterati, usò pel primo il celebre Thenard l'acqua ossigenata con felicissimo successo operando sopra un quadro di Raffaello. Basta a tal uopo lavare il quadro con acqua ossigenata non molto concentrata. Quella di cui fece uso Thenard, svolgeva 8 volte il suo volume d'ossigeno pel riscaldamento, mentre l'acqua ossigenata, anche poco concentrata, che si ottiene con 2 decilitri (200 c. c.) d'acqua, ed impiegando 100 gr. di biossido di bario, fornisce decomponendosi 25 o 30 volte il suo volume d'ossigeno (1).

Poichè la presenza del cloruro di bario non osta all'uso dell'acqua ossigenata, il pittore che volesse far uso di questo preparato nel ristauro dei quadri, potrebbe limitarsi a disciogliere alquanto biossido di bario entro acqua resa acida col mezzo d'alquanto acido cloridrico. Tuttochè poco concentrata l'acqua ossigenata di cui si varrebbe il pittore, vorrebbe tuttavia essere custodita in luogo fresco, perchè non si decomponga: il meglio sarà sempre prepararla estemporaneamente ed all'uopo.

---

(1) Secondo la teoria 100 gr. d'acqua ossigenata concentrata al massimo grado, ed avente una densità 1,45 darebbero 47 gr., ossia 32 litri incirca di gas ossigeno, ossia circa 468 volte il suo volume.

Bario e solfo. Monosolfuro di bario. BaS=1055.

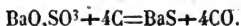
§. **531.** — La barita caustica anidra, scaldata entro un tubo di porcellana, per cui si conduca una corrente di gas solfidrico puro e secco, si muta in solfuro di bario con produzione d'acqua che passa oltre l'apparecchio trascinata dalla corrente del gas eccedente. V'ha qui mutua decomposizione dei corpi reagenti, cioè della barita (BaO) e dell'acido solfidrico (HS), per cui si fa scambio di componenti, sicchè all'equivalente d'ossigeno che è nella barita si sostituisce un equivalente di solfo. Onde il prodotto che risulta si compone da 1 eq. di bario Ba=855, ed 1 eq. di solfo =200. La sua formola adunque è BaS: il suo peso equivalente è =1055. In 100 parti esso contiene

Bario	81,04
Solfo	18,96
	100,00

Molte altre maniere si conoscono colle quali si può ottenere questo solfuro. Quando tuttavia lo si volesse preparare in grandi quantità, per uso delle arti, converrebbe procedere nel modo seguente.

Prendesi solfato di barita o spato pesante, prodotto naturale che assai abbondante s'incontra nel regno minerale, e ridottolo in polvere sottile se ne mescono 5 parti con 1 parte di carbone sottilmente diviso. Il miscuglio si impasta con sufficiente quantità d'una poltiglia molle formata con farina di frumento e mucilagine di semi di lino o di gomma. La pasta che in tal guisa si prepara, si conforma in pani od in masse cilindriche, le quali seccate, ed involte in uno strato di carbone in polvere, si calcinano in un forno a vento in mezzo alla carica di carbone. La temperatura del forno deve portarsi a grado elevato assai perchè il solfato di barita si decomponga. La decomposizione si effettua in virtù dell'azione riducente del carbone, e del carbonio che è elemento della farina e della gomma con cui si impastò il solfato di barita, e per soprammercato dall'ossido di carbonio che si genera nel forno medesimo. La riduzione si opera tanto sull'acido quanto sulla base del solfato

di barita; talchè tutto l'ossigeno ne vien sottratto, non rimanendo come residuo che il solfo ed il bario insieme combinati nel monosolfuro

$$BaO,SO^3+4C=BaS+4CO.$$

La massa ottenuta, che si compone di solfuro di bario (BaS), si introduce in un recipiente di ferro che si chiude, ed in cui si raffredda.

§. **531** *bis.*—Il monosolfuro di bario è di colore bianco o grigio biancastro: è corpo di assai difficile fusione, e preparato nel modo descritto si mostra come una massa semi-fusa che acquistò una struttura confusamente cristallina per raffreddamento. Scaldato in contatto dell'aria si ossida, ma con molta difficoltà, e richiede a quest'uopo il calore rosso per lungo tempo continuato. Esso è solubile nell'acqua, ma nello sciogliersi muta di natura, imperciocchè soffre decomposizione esso stesso, e decompone contemporaneamente l'acqua, onde nascono prodotti diversi, cioè ossido di bario (BaO), solfidrato di solfuro di bario (BaS,HS) ed ossisolfuri di bario, ossia composti varii non ben determinati ancora d'ossido di bario e di monosolfuro. Ond'è che trattando con acqua bollente il prodotto ottenuto nella preparazione sovra descritta, si ottiene una soluzione concentrata di colore giallo, la quale contiene insieme riuniti questi prodotti diversi, e che col raffreddamento fornisce cristalli, alcuni lamellari, altri granosi di ossisolfuri di bario. Il colore giallo del liquido è dipendente dalla formazione di alquanto bisolfuro di bario, la cui generazione ha luogo nell'atto stesso della filtrazione del liquido, in virtù dell'ossigeno atmosferico, che operando sopra il solfidrato di solfuro di bario, ne ossida l'idrogeno, talchè il solfo che con questo si trovava combinato, si unisce al monosolfuro residuo costituendolo in bisolfuro. Il monosolfuro di bario può ottenersi isolato ponendo il liquido, da cui si separarono gli ossisolfuri, in una storta e concentrandolo per distillazione. È necessario operare in una storta per evitare l'azione dell'ossigeno sul monosolfuro. Il liquido opportunamente concentrato fornisce cristalli granosi di monosolfuro di bario idratato, mentre ritiene il solfidrato di solfuro di bario.

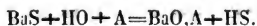
L'idrato di monosolfuro di bario è bianco, granoso, s'ingiallisce all'aria (per ossidazione d'una parte del bario e formazione di bi-

solfuro); esso contiene in 100 parti

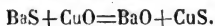
Monosolfuro. . . .	60,98
Acqua	39,02
	100,00

Dalla qual composizione si deduce che esso si compone da 1 eq. di monosolfuro =1055, e 6 eq. d'acqua =675, onde la sua formola sarà $BaS,6HO$.

Il liquido che si ottiene sciogliendo il monosolfuro di bario proveniente dalla decomposizione del solfato mediante il carbone, trattato con un acido si decompone sviluppando abbondante quantità d'acido solfidrico. Il bario ossidandosi a dispendio dell'ossigeno dell'acqua si combina coll'acido impiegato

$$BaS+HO+A=BaO,A+HS.$$

Se recente è il liquido, questa decomposizione non è accompagnata da separazione di solfo. Pertanto si scorge come il solfuro di bario, che finora abbiam descritto, divenga il punto di partenza per la preparazione dei sali di barita. Così coll'acido cloridrico esso si converte in cloruro di bario; coll'acido nitrico esso genera nitrato di barita ecc.

Una soluzione di monosolfuro di bario a cui si aggiunga ossido di rame, immediatamente si converte in una soluzione di barita caustica, per modo che, reagendo con gli acidi, più non dà segno di sprigionamento d'acido solfidrico. Pronta è l'azione dell'ossido di rame preparato per via secca, ma più sollecita è quella che esercita l'ossido ottenuto per precipitazione, massimamente se esso è ancora idratato. Come si produca la barita caustica dal monosolfuro di bario facile è a comprendersi; il rame si muta da ossido in solfuro, mentre un'inversa mutazione soffre il solfuro di bario. La seguente formola rappresenta la reazione

$$BaS+CuO=BaO+CuS.$$

In tal guisa si può dal solfuro di bario ottenere la barita in soluzione allo stato di causticità e cristallizzata, se pure si concentri il liquido e si abbandoni quindi al raffreddamento. A desolforare il bario può adoperarsi economicamente l'ossido di rame ottenuto

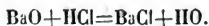
colla calcinazione della torniatura di rame, od anche del bronzo (lega di rame e stagno): il solfuro di rame si può quindi convertire in ossido col mezzo della calcinazione all'aria, e ridiventa atto a nuova operazione di desolforazione.

Il monosolfuro di bario può combinarsi con nuovo solfo e generare polisolfuri; combinandosi coll'acido solfidrico produce solfidrato di solfuro di bario: questi composti non hanno importanza per le arti.

Bario e cloro. Cloruro di bario BaCl=1298.

§. **532.** — Si ottiene il cloruro di bario in molti modi:

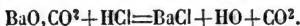
1° Saturando barita caustica con acido cloridrico: v' ha produzione d'acqua e di cloruro di bario

$$BaO+HCl=BaCl+HO.$$

2° Decomponendo il prodotto della riduzione del solfato di barita (solfuro di bario) col mezzo dell'acido cloridrico

$$BaS+HCl=BaCl+HS.$$

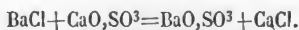
Dalla qual formola si scorge che in questa reazione si sprigiona acido solfidrico.

3° Decomponendo con acido cloridrico il carbonato di barita, al qual uopo adoprasi il carbonato di barita naturale o *Witherite*

$$BaO,CO^2+HCl=BaCl+HO+CO^2.$$

Ridotto in polvere il carbonato di barita si fa reagire con acido cloridrico debole e col soccorso del calore, aggiungendo l'acido a poco a poco, ed a misura che la reazione va scemando, il che si riconosce al farsi minore lo svolgimento dell'acido carbonico. L'acido cloridrico concentrato non gioverebbe, poichè il cloruro di bario che vi è pochissimo solubile si deporrebbe sul carbonato di barita ed osterebbe alla ulteriore decomposizione.

4° Fondendo insieme in un crogiuolo solfato di barita in polvere con cloruro di calcio. Si ottiene una mescolanza di cloruro di bario e di solfato di calce: si tratta il prodotto con acqua bollente,

la quale scioglie abbondantemente il cloruro di bario, e lascia come residuo il solfato di calce. Separato dal precipitato il liquido, lo si sottopone all'evaporazione perchè il cloruro di bario cristallizzi. Per ottenere buon prodotto da questa operazione è necessario che il miscuglio contenga 2 parti di solfato di barita ed 1 parte di cloruro di calcio, ossia alquanto meno di quanto se ne richiederebbe per decomporre tutto il solfato (1). Di più la soluzione del cloruro di bario non deve rimanere che brevissimo tempo in contatto col solfato di calce: senza questa precauzione avrebbe luogo una reazione affatto inversa: il solfato di calce idratandosi diventerebbe capace di decomporre il cloruro di bario, onde nascerebbero nuovamente solfato di barita e cloruro di calcio

$$BaCl + CaO,SO^3 = BaO,SO^3 + CaCl.$$

§. **533**. — Il cloruro di bario è bianco, ha sapore acre spiacevole, non si altera all'aria, è solubile nell'acqua più a caldo che a freddo. Una soluzione satura e calda, ne abbandona gran parte per raffreddamento sotto forma di cristalli lamellari.

La composizione di questo sale si rappresenta in 100 parti da

Bario	65,87
Cloro	34,13
	100,00

e perciò da 1 eq. di bario =855 e da 1 eq. di cloro =443.

I cristalli che si depongono nella soluzione acquosa contengono acqua di cristallizzazione. Essi si compongono in 100 parti da

Cloruro di bario . .	85,23
Acqua	14,77
	100,00

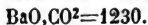
(1) La formola di questa decomposizione $BaO,SO^3 + CaCl = BaCl + CaO,SO^3$, dimostra che la mescolanza debbe farsi nei rapporti di 1 eq. di solfato di barita =1455 ed 1 eq. di cloruro di calcio =693: questi due numeri sono presso o poco nella relazione di 2 : 1, con alquanta eccedenza per parte del solfato di barita, il che è necessario perchè nella lisciviazione del prodotto non si sciolga cloruro di calcio.

dalla quale composizione si deduce che essi contengono 1 eq. di sale anidro, e 2 eq. d'acqua combinata, onde la loro formola

$$BaCl,2HO.$$

Il cloruro di bario è poco solubile nell' acido cloridrico; se si aggiunge di quest' acido anche debole alla soluzione acquosa di cloruro di bario, questo si trova in parte precipitato. Nell' acido cloridrico concentrato è quasi assolutamente insolubile. Si scioglie questo sale assai bene nello spirito di vino. I cristalli di cloruro di bario sottoposti all' azione del calore, perdono l' acqua di cristallizzazione, e si convertono in cloruro di bario anidro, fusibile al calore bianco.

Il cloruro di bario è uno dei più preziosi reagenti di cui si valgono i chimici nell'analisi, sia per riconoscere la presenza dei solfati o dell'acido solforico, sia per determinarne la quantità: versata la soluzione di cloruro di bario in un liquido che contenga od acido solforico libero od un solfato solubile, vi ingenera immediatamente un precipitato, il quale rappresenta intera la quantità d'acido solforico libero o combinato che si conteneva nel liquido esplorato (1).

Barita ed acido carbonico. Carbonato di barita.
$BaO,CO^2=1230.$

§. 534. — Come già dicemmo è il carbonato di barita uno dei prodotti del regno minerale; esso è conosciuto sotto il nome di *Witherite*, o di *barita carbonata*.

La barita idratata abbandonata all'aria assorbe l'acido carbonico e si converte in carbonato.

Si ottiene pure il medesimo composto quando ad una soluzione di un sale di barita si aggiunge la soluzione di un carbonato neutro (di potassa, di soda ecc.). In questa guisa preparasi il carbonato di ba-

(1) Il cloruro di bario è uno dei prodotti chimici che esercitano sull'economia animale un' energica influenza, la quale lo assimila ai veleni, ma che prudentemente moderata può produrre effetti salutari nella cura di alcune malattie: gran parte del cloruro di bario che si prepara nelle officine si consuma per usi medici.

rita che, purificato a dovere colle opportune lavature, si adopera nei laboratorii di chimica per operazioni analitiche.

Il carbonato di barita naturale si presenta ordinariamente in masse cristalline raggiate: la forma fondamentale dei cristalli è un romboedro ottuso: il suo peso specifico è =4,301.

Ottenuto per via di precipitazione è il carbonato di barita una polvere bianca, pesante, poco solubile nell'acqua, la quale a freddo non ne scioglie che $\frac{1}{4300}$ del suo peso, ed a caldo $\frac{1}{2300}$.

Il carbonato di barita si discioglie bene negli acidi cloridrico, nitrico ecc. deboli, con effervescenza.

La composizione di questo sale, espressa dalla formola soprallegata BaO,CO^2, risulta da 1 eq. di barita =955 ed 1 eq. d'acido carbonico =275. Onde in 100 parti di sale si contengono

Barita.	77,64
Acido carbonico . .	22,36
	100,00

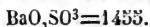
Il carbonato di barita sottoposto a calcinazione, anche violentissima in vaso chiuso, non si altera punto, e non perde pur la menoma proporzione d'acido carbonico. Ben altrimenti esso si comporta quando lo si scalda fortemente in un tubo per cui si conduce una corrente di vapore acquoso. In questo caso l'acido carbonico trovasi discacciato, per modo che si conseguisce barita caustica. Le sperienze di Jaquelin, mentre fecero conoscere questo fatto, hanno dimostrato non conseguirsi appieno questo effetto che a condizione che il carbonato di barita sia ridotto in polvere sottile, misto ad 1 volta e 1|2 il suo peso di carbonato di calce.

Egualmente si decompone il carbonato di barita, quando ridotto in polvere sottile, e mescolato con 7 od 8 0|0 del suo peso di carbone, si sottopone a violento fuoco di fucina sostenuto per un'ora all'incirca. Una decomposizione ha luogo, per cui l'acido carbonico del carbonato, si converte in ossido di carbonio, che si sprigiona, mentre rimane come residuo la barita, che si può estrarre dal residuo col mezzo della lisciviazione. La seguente formola esprime questa reazione

$$BaO,CO^2+C=BaO+2CO.$$

Il carbonato di barita è per le cose dette una sostanza di molto valore per la chimica, essendo il punto di partenza per la preparazione di tutti i sali baritici. La sua facile decomposizione per mezzo del vapore d'acqua e per via della calcinazione col mezzo del carbone, renderà probabilmente più facile che non fu fino al presente la preparazione di grandi quantità di barita caustica, il cui impiego per la preparazione economica dell' ossigeno gasoso venne già da noi menzionato (§. 528), e di cui diremo a suo tempo l'utile applicazione nella raffinazione dello zucchero.

§. **535.** — Il carbonato di barita diluito nell'acqua in cui si conduce una corrente continuata d'acido carbonico, vi si discioglie abbondantemente, ma convertito in bicarbonato, combinato cioè con altrettanto acido carbonico quanto ne contiene esso stesso. La soluzione di bicarbonato di barita ($BaO,2CO^2$), s'intorbida quando si porta alla bollizione, perciocchè il calore discaccia la metà dell'acido carbonico del sale, e lo converte in carbonato neutro.

Barita ed acido solforico. Solfato di barita.
$BaO,SO^3=1455$.

§. **536.** — Trovasi in natura nel regno minerale il solfato di barita, e si conosce dai mineralogi sotto il nome di *barita solfatata* e di *spato pesante*. Sostanza bianca, per lo più cristallizzata, ma sotto forme assai variabili, ora di prismi a base romboidale, ora di fibre, ora di piccoli cristalli granosi ecc., di una densità $=4$ o 4,47: trasparente o semidiafana, talvolta colorata da ossidi metallici.

Si ottiene, come già dicemmo, solfato di barita artificialmente ogni qualvolta si precipita una soluzione di barita, o di un sale baritico, col mezzo dell'acido solforico o di un solfato. Esso allora si presenta sotto forma di una polvere bianca, pesante, granosa.

§. **537.** — Il solfato di barita è insolubile affatto nell'acqua pura, e nel maggior numero degli acidi: esso si scioglie sensibilmente nell' acido solforico concentrato e bollente, e se ne precipita per raffreddamento, conformandosi in cristalli aghiformi, combinato con

un nuovo equivalente d' acido solforico, e perciò allo stato di bisolfato ($BaO,2SO^3$), che può unirsi ad 1 eq. od a 3 eq. d' acqua. Scaldato il solfato di barita a violento calore (rosso-bianco) si fonde in uno smalto. Calcinato in mescolanza con carbone si cangia in monosolfuro (§. 531).

Si compone questo sale in 100 parti da

Barita.	65,64
Acido solforico . . .	34,36
	100,00

ossia da 1 eq. di barita =955 ed 1 eq. d'acido solforico =500, onde la sua formola BaO,SO^3=1455.

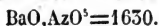
§. **538.** — Il solfato di barita per la sua facile conversione in solfuro, si può considerare, come il carbonato, quale una materia prima, da cui si prendono le mosse per la preparazione degli altri sali di barita. Esso ha inoltre alcune applicazioni, per le quali la sua preparazione diventò un'operazione tecnica-industriale.

Bianco qual è, insolubile nell'acqua, e d'altronde inalterabile per l'azione dell'acido solfidrico e del solfidrato d'ammoniaca, il solfato di barita entra nel numero dei colori materiali, dei quali si valgono i pittori, i fabbricanti di carte stampate, i decoratori o verniciatori. Gli si rimprovera d'aver poca opacità, od in altri termini d'essere dotato di poco corpo; e per questo riguardo esso è certamente inferiore al carbonato di piombo ed all' ossido di zinco. Ma in suo favore milita il poco prezzo, e l'inalterabilità della sua bianchezza. Ad ottenerlo bianchissimo usasi precipitarlo da una soluzione di un sale di barita col mezzo di un solfato solubile, quindi lavarlo a riprese con acido cloridrico, per toglierne l'ossido di ferro che lo rende talvolta alquanto gialliccio.

Si mesce spesso il solfato di barita alla cerusa o carbonato di piombo; è questa una frode, da non consigliarsi a quel fabbricante che stima più l'onore che il lucro momentaneo, procacciato con l'inganno. Chi adopera il carbonato di piombo nel colorire, facilmente s'accorge della mistura dal poco corpo della materia che impiega, e dal maggior consumo ch'egli ne fa per ottenere quei risultamenti che si conseguirebbero col carbonato puro di piombo. Il riconoscere la frode torna poi cosa facilissima. Basta a tal uopo prendere

alquanto della cerusa sospetta, e trattarla anche a freddo con alquanto acido nitrico allungato con acqua. Il carbonato di piombo se è puro, deve disciogliersi prontamente nell'acido, con effervescenza, e fornire una soluzione limpida di nitrato di piombo. Se rimane un residuo insolubile nell'acido nitrico, che trattato con acido solfidrico non si colori in nero, lo si terrà per solfato di barita.

Poichè fusibile, tuttochè ad alta temperatura, il solfato di barita s'impiega talvolta come fondente nella metallurgia, nella composizione di alcune paste ceramiche, e di alcune specie di vetri ecc.

Barita ed acido nitrico. Nitrato di barita.
$BaO,AzO^5=1630$.

§. **539.** — Il monosolfuro di bario sciolto nell'acqua, trattato con acido nitrico allungato con molt'acqua, si decompone con sprigionamento d'acido solfidrico, e genera nitrato di barita che, concentrando il liquido, si ottiene in cristalli. È mestieri in quest'operazione adoperare acido nitrico che sia debole e privo di acido iponitrico o nitroso; senza questa precauzione il solfo del solfuro di bario si ossiderebbe, e si convertirebbe in acido solforico, da cui una parte della barita si precipiterebbe allo stato di solfato.

Economicamente si prepara il nitrato di barita col mezzo del carbonato *(Witherite)* ridotto in polvere sottile, e trattandolo a caldo con acido nitrico allungato con acqua. L'acido dev'essere debole affinchè più facile riesca la reazione sul carbonato; un acido concentrato non opererebbe che stentatamente, poichè in esso è quasi insolubile il nitrato di barita, di cui si formerebbe tosto uno strato sopra il carbonato non ancora decomposto, il quale verrebbe protetto contro l'azione decomponente dell'acido nitrico superstite.

§. **540.** — Il nitrato di barita è bianco, di sapore amaro, pungente, e genera nella bocca una sensazione di freddo. È insolubile nell'alcool, solubile nell'acqua, ma più a caldo che a freddo. 100 parti d'acqua ne sciolgono 5 parti a 0^0; 8 a $+15^0$; 17 a $+49^o$; 29,6 a $+56^o$. Una soluzione satura e bollente a $+101^06$, contiene 35,9 parti di sale per 100 d'acqua; una soluzione satura e calda,

depone per raffreddamento cristalli i quali hanno la forma di ottaedri o di tetraedri, per lo più modificati, e non contenenti acqua di cristallizzazione. Questo sale è insolubile nell'acido nitrico concentrato; ricordiamo a questo proposito quanto dicemmo della purificazione dell'acido nitrico (§. 115, p. 176). Se si aggiunge soluzione di nitrato di barita ad un acido nitrico anche purissimo, ma concentrato, si conseguisce un precipitato, che può credersi di solfato di barita, ma che è puramente ingenerato dal sale adoperato come reagente, e che, insolubile nell'acido nitrico concentrato, si precipita.

Calcinato a conveniente temperatura in una storta od in un crogiuolo di porcellana, questo sale, tuttochè anidro, decrepita, poi si decompone perdendo ossigeno ed acido nitroso: la decomposizione ha per effetto la conversione del sale in barita anidra.

Il nitrato di barita si compone in 100 parti da:

Barita	58,59
Acido nitrico . . .	41,41
	100,00

La qual composizione si traduce nella formola BaO,AzO^5, che indica che 1 eq. di barita =955 vi è combinato con 1 eq. d'acido nitrico =675.

STRONZIO. Sr=548.

§. 541. — Simile in tutto al bario, lo stronzio fu preparato per la prima volta da Davy colla decomposizione della stronziana operata dalla pila. È metallo che come, il bario, non è di alcuna utilità all'industria; onde è che ci limitiamo ad accennarlo, per far passo immediatamente allo studio dei suoi composti.

STRONZIO ED OSSIGENO.

§. 542. — Come il bario lo stronzio è capace di due distinti gradi di ossidazione, dei quali uno è il *protossido* che si conosce più comunemente sotto il nome di *stronziana*, l'altro è il *biossido*.

PROTOSSIDO DI STRONZIO O STRONZIANA.
$SrO=648$.

§. **543**. — Il nome che porta quest'ossido, e quello del metallo che ne è il radicale, derivano dal nome della regione *(Strontion)* d'Inghilterra in cui si scoperse il composto che esso forma coll'acido carbonico, minerale che fu per lungo tempo confuso col carbonato di barita, e che ora si designa dai minerologi col nome di *stronzianite.*

Si prepara la stronziana per lo più decomponendo il carbonato di questa base mescolato con polvere di carbone col mezzo del calore. La decomposizione non richiede temperatura tanto elevata, quale è quella che è necessaria per decomporre il carbonato di barita. Lisciviando il residuo si ottiene una soluzione di stronziana.

Egualmente si prepara la stronziana anidra col mezzo della calcinazione del nitrato di questa base.

§. **544**. — La stronziana anidra è, come la barita, solida, di colore bianco-grigio, infusibile ai nostri più gagliardi fuochi. Collocata nella fiamma del cannello si fa splendente di luce vivissima: ha sapore pungente e caustico. Inumidita con acqua si scalda fortemente convertendosi in idrato. Posta in reazione cogli acidi potenti, vi si combina con grandissimo sprigionamento di calore. In 100 parti essa contiene:

Bario	84,57
Ossigeno	15,43
	100,00

Dal che si deduce che in essa 100 di ossigeno stanno in combinazione con 548 di metallo; onde si ritiene che questo numero sia l'equivalente dello stronzio, e 648 l'equivalente della stronziana anidra.

L'idrato che si ottiene bagnando con acqua la stronziana anidra, è una polvere bianca, la quale, se poca è l'acqua impiegata, si rappiglia in una massa cristallina, assai solubile nell'acqua, a cui essa comunica una schietta reazione alcalina; essa vi è tuttavia assai più

facile a sciogliersi a caldo che la freddo. Facendo bollire 5 o 6 parti d'acqua con 1 parte di stronziana idratata, si conseguisce una soluzione concentrata, da cui col raffreddamento si separa l'idrato in cristalli aghiformi, bianchi, trasparenti, talvolta in tavole allargate. L'acqua madre convenientemente evaporata fornisce nuovi cristalli. L'idrato così preparato si compone in 100 parti da:

Stronziana	36,54
Acqua	63,46
	100,00

ovvero da 1 eq. di stronziana =648, e 10 eq. d'acqua =1125.

Abbandonato all'aria, questo idrato perde l'acqua di cristallizzazione, ed assorbe l'acido carbonico convertendosi in carbonato. Scaldati fuori del contatto dell'aria i cristalli summenzionati, perdono 9|10 dell'acqua e si riducono ad un idrato con 1 solo eq. Questo medesimo idrato si ottiene quando si evapora a secchezza una soluzione di stronziana; esso resiste all'azione del calore senza decomporsi.

La composizione di questo idrato risulta in 100 parti da:

Stronziana	85,21
Acqua	14,79
	100,00

la sua formola è perciò SrO,HO.

La stronziana è meno frequente in natura che non è la barita, le sue applicazioni sono pertanto di poco rilievo.

L'idrato di stronziana sciolto nell'acqua, a cui si mesce acqua ossigenata, fornisce cristallini brillanti di *biossido di stronzio* idratato, che non ha importanza di sorta per le arti.

STRONZIO E SOLFO. SOLFURI DI STRONZIO.

§. **545.** — Si conosce un monosolfuro di stronzio SrS, la cui preparazione è identica a quella del monosolfuro di bario, che si scioglie facilmente nell'acqua, e si decompone dagli acidi, con isvolgimento d'acido solfidrico.

Esso è la materia prima con cui si possono comodamente preparare i sali di stronziana. Può questo solfuro combinarsi coll'acido solfidrico, onde nasce il solfidrato di solfuro di stronzio SrS,HS, e combinarsi con nuovo solfo, onde si fanno i polisolfuri di stronzio.

STRONZIO E CLORO. CLORURO DI STRONZIO. SrCl=991.

§. **546.** — Come il cloruro di bario si ottiene il cloruro di stronzio, sia saturando la stronziana con acido cloridrico

$$SrO + HCl = SrCl + HO,$$

sia decomponendo coll'acido cloridrico il monosolfuro di stronzio

$$SrS + HCl = SrCl + HS$$

nel qual caso si svolge acido solfidrico: sia disciogliendo il carbonato di stronziana nell'acido cloridrico

$$SrO,CO^2 + HCl = SrCl + HO + CO^2$$

sia finalmente fondendo in un crogiuolo un miscuglio di solfato di stronziana, e di cloruro di calcio, e lisciviando rapidamente la massa raffreddata; ($SrO,SO^3 + CaCl = SrCl + CaO,SO^3$). Si compone il cloruro di stronzio in 100 parti da:

Stronzio	55,30
Cloro	44,70
	100,00

e risulta dalla combinazione di 1 eq. di metallo Sr=548 ed 1 eq. di cloro Cl=443.

Questo sale è sommamente solubile nell'acqua; 4 parti di sale si sciolgono a freddo in 3 parti di questo liquido, in cui a caldo esso si scioglie in qualunque proporzione. In un'acqua acida per addizione d'acido cloridrico, esso si mostra meno solubile. Rimarchevole è la solubilità di questo sale nell'alcool anidro, il quale ne scioglie 1|24 del suo peso a temperatura ordinaria, ed 1|19 alla temperatura della sua bollizione.

L'alcool debole (densità 0,833) scioglie 1|6 del suo peso di questo sale; esso acquista perciò la proprietà d'ardere con una fiamma vivamente colorata in rosso. L'esperienza si fa con sicuro successo, ponendo alcool debole in una cassola di porcellana, aggiungendovi alquanto cloruro di stronzio, quindi scaldandolo leggermente, ed accendendo il vapore che dal miscuglio si sprigiona. Egli è specialmente sul termine della combustione che si mostra il colore purpureo che il sale impartisce alla fiamma e che si rende manifesto specialmente sui lembi estremi di questa, quando con un bastoncino di vetro si agita il liquido infiammato.

Una soluzione concentrata e bollente di cloruro di stronzio abbandona cristalli conformati a guisa di prismi lunghi bianchi, di sapore pungente ed amaro, i quali all'aria si mostrano deliquescenti.

Il cloruro di stronzio pertanto si mostra assai diverso dal cloruro di bario per la sua solubilità. E poichè spesso avviene che si prepari questo sale con stronziana o suoi preparati che contengano barita, così a purificarlo puossi ricorrere alla diversa maniera di comportarsi dei due cloruri coll'alcool; il sale impuro si farà bollire con alcool alquanto concentrato, il quale scioglierà il cloruro di stronzio, e lascierà quello di bario assai meno solubile.

Stronziana ed acido carbonico. Carbonato di stronziana.

$SrO,CO^2 = 923.$

§. 547. — La stronziana caustica esposta all'aria, assorbe come come la barita contemporaneamente l'acqua e l'acido carbonico e si converte in carbonato. L'acqua di stronziana s'intorbida per l'acido carbonico come l'acqua di barita, e dà un sedimento di carbonato in polvere poco solubile.

La natura ci offre nel regno minerale la *stronziana carbonatata*, che chiamasi pure *stronzianite*; la quale ha ordinariamente la forma cristallina di romboedri, o prismi a 6 facce terminati da piramidi di 6 facce esse pure, più o meno trasparenti, di splendore analogo a quello delle perle, o del vetro, di colore bianco volgente al bigio, talvolta al verde. La densità di questo minerale è tra 3,67 e 3,8.

Si prepara facilmente il carbonato di stronziana versando la soluzione di un carbonato alcalino neutro (di potassa o di soda) in una soluzione di un sale di stronziana (cloruro di stronzio, nitrato di stronziana, ecc.). È una polvere bianca, insipida, la quale richiede per sciogliersi 1536 volte il suo proprio peso d'acqua bollente, che si discioglie facilmente negli acidi cloridrico, nitrico, ecc., con effervescenza.

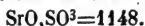
Il carbonato di stronziana, sia naturale, sia preparato per precipitazione, può essere portato a temperatura assai elevata, senza che se ne discacci l'acido carbonico. Esso tuttavia si decompone quando soggiaccia a fuoco di fucina lungo tempo sostenuto, o venga scaldato in una corrente di vapore acquoso; in questo secondo caso si conseguisce la stronziana idratata.

Il carbonato di stronziana contiene in 100 parti:

Stronziana	70,21
Acido carbonico . .	29,79
	100,00

e risulta da 1 eq. di stronziana $SrO=648$, unito ad 1 eq. d'acido carbonico $CO^2=275$; onde la sua formola SrO,CO^2.

Il carbonato neutro di stronziana, di cui abbiamo finora parlato, si scioglie assai bene in un'acqua che sia ricca d'acido carbonico, convertendosi in bicarbonato, $SrO,2CO^2$. Per tal guisa si spiega come esso si trovi in assai gran copia nelle acque di alcune sorgenti minerali.

STRONZIANA ED ACIDO SOLFORICO. SOLFATO DI STRONZIANA. $SrO,SO^3=1148$.

§. **548.** — In una soluzione di stronziana, o di un sale solubile di questa base, l'acido solforico libero, e le soluzioni di solfati alcalini cagionano un precipitato di solfato di stronziana.

La natura ci offre il solfato di stronziana nel regno minerale, nella *celestina*, sostanza la quale si presenta sotto forme di prismi romboidali, talvolta dotata di struttura fibrosa raggiata, trasparente, di aspetto vetroso, e colorata ora in azzurro, ora in giallo o bigio.

La densità di questo minerale è =3,6 o 4,0. È frequente nelle miniere di solfo della Sicilia, nel Tirolo, nell'Inghilterra e nella Scozia. Spesso incontrasi associato col solfato di barita.

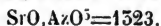
Il solfato di stronziana è sensibilmente solubile nell'acqua, la quale è capace di sciogliere $\frac{1}{3600}$ del suo peso. La presenza di sale marino sciolto nell'acqua ne accresce la solubilità. L'acqua che si lasciò digerire sul solfato di stronziana s'intorbida quando le si aggiunge una soluzione di un sale di barita: il precipitato è di solfato di barita. L'acido solforico concentrato scioglie il solfato di stronziana, ma lo abbandona in gran parte quando si affievolisce con acqua. Un forte calore fonde questo sale in una massa vetrosa.

Misto con carbone e scaldato a roventezza il solfato di stronziana si converte in solfuro di stronzio, che serve alla preparazione dei sali di stronziana.

Si compone il solfato di stronziana in 100 parti da:

Stronziana	56,45
Acido solforico . . .	43,55
	100,00

e risulta da 1 eq. di stronziana $SrO=648$ combinato con 1 eq. d'acido solforico $SO^3=500$. La formola è SrO,SO^3.

STRONZIANA ED ACIDO NITRICO. NITRATO DI STRONZIANA.
SrO,AzO^5=1323.

§. 549. — Come il sale corrispondente di barita, si prepara questo nitrato decomponendo col mezzo dell'acido nitrico vuoi il carbonato di stronziana, vuoi il solfuro di stronzio.

È bianco, ha sapore pungente e *freddo*, si scioglie in 5 volte il suo peso d'acqua fredda, ed in un peso metà del suo d'acqua bollente. La soluzione fatta a caldo fornisce per raffreddamento lento cristalli ottaedrici anidri. È insolubile nell'alcool anidro; all'aria non si altera punto. Una soluzione di questo sale satura a +20°, raffreddata gagliardamente depone cristalli, i quali contengono per ogni equivalente di sale 5 eq. d'acqua combinata.

Il sale anidro si compone in 100 parti da:

Stronziana	48,98
Acido nitrico . . .	51,02
	100,00

Esso contiene per lo più acqua interposta, la quale è cagione del suo decrepitare quando si scalda. A temperatura convenientemente elevata, questo sale si decompone, perde l'acido nitrico e si converte in stronziana caustica anidra.

Il nitrato cristallizzato per forte e rapido raffreddamento, si compone in 100 parti da

Nitrato di stronziana .	70,17
Acqua	29,83
	100,00

Il nitrato di stronziana ha, come il cloruro di stronzio, la proprietà di comunicare alla fiamma un vivo colore rosso. Basta porre sullo stoppino di una candela accesa una piccola porzione di questo sale, perchè la fiamma riesca immediatamente tinta in rosso. Medesimamente si osserva questa colorazione quando s'introduce alquanto di questo sale entro la fiamma del cannello. È questo pertanto

il sale di stronziana che più spesso si adopera nella confezione dei fuochi artificiali. Ecco uno dei miscugli che si adoprano per produrre quel fuoco rosso che chiamasi *fuoco del Bengala* :

4 parti di solfuro d'antimonio
5 parti di clorato di potassa
13 parti di fiori di solfo
40 parti di nitrato di stronziana.

Si riducono in polvere queste sostanze e si mescolano intimamente; il miscuglio toccato da un corpo in ignizione arde vivamente spandendo una luce rossa abbagliante. Vuolsi aver cura di eseguire la mescolanza lentamente, e senza urti per evitare lo scoppio a cui danno luogo facilmente il clorato di potassa e lo solfo, quando insieme si triturano alquanto violentemente. Si avverta pure di preparare il suddetto miscuglio poco prima d'impiegarlo, poichè il conservarlo riesce talvolta impossibile, giacchè spontaneamente si accende.

Calcio Ca=250.

§. 550. — Il calcio è il radicale della calce: esso è nel novero di quei metalli la cui scoperta è dovuta all'impiego della pila di Volta. Difficile a prepararsi anche per questa via, prontissimo d'altronde alla ossidazione ed alla accensione in contatto dell'aria, esso non è, e non sarà mai utile all'industria; basterà pertanto l'averlo accennato.

Calcio ed ossigeno. Protossido di calcio o calce. CaO=350.

§. 551. — È la calce fra gli ossidi metallici, dei quali maggiore abbondanza si rinviene nella natura. Il regno minerale la presenta in combinazione con molti acidi, ma specialmente col carbonico, nelle varie specie di carbonato calcare, da cui si forma gran parte

della crosta solida del nostro globo, cioè nei marmi, negli alabastri, nelle diverse pietre da calce, nella creta ecc., e coll'acido solforico nei solfati di calce o gessi, e coll'acido silicico in molti silicati. I vegetali contengono essi pure non piccola quantità di calce, che per essi si assimila dal suolo e si rinviene nelle ceneri che restano dopo la loro combustione, unita all'acido carbonico ed al fosforico: abbonda finalmente la calce nel regno animale, perciocchè, combinata cogli acidi fosforico e carbonico, essa forma le ossa dei vertebrati, la scorza ossea dei crostacei, le conchiglie dei moluschi, le nicchie dei polipi ecc. Non v' ha poi acqua di mare o di lago, di sorgente, di fiume o di torrente, che non contenga più o meno considerevole proporzione di calce salificata dall'acido carbonico o dal solforico.

Ma in natura non s'incontra la calce pura (1); essa è base troppo energica perchè possa rimanersi isolata. Ond'è che per ottenerla in tale stato uopo è ricorrere alla decomposizione dei naturali suoi composti, e specialmente del carbonato. La natura ci fornisce nel marmo bianco statuario, un carbonato di calce di ragguardevole purezza. A ricavarne la calce, d'uopo è sottoporre questa sostanza a temperatura assai elevata, mercè la quale l'acido carbonico vien discacciato. Questa operazione si eseguisce ordinariamente ponendo alcuni piccoli pezzi di marmo bianco in un crogiuolo di porcellana, ed esponendo questo al calore forte e continuato di un forno di fucina, o di un forno a vento (2). La temperatura vuol essere assai elevata e sostenuta per più ore; ciò malgrado egli accade talvolta che l'espulsione dell'acido carbonico non succede compiuta: del che è facile convincersi prendendo un pezzetto del carbonato calcinato, diluendolo con acqua ed aggiungendo a questa alquanto acido cloridrico: se la decomposizione non successe compiuta, la dissoluzione nell' acido si fa con effervescenza. Se ciò si osservasse sarebbe mestieri bagnare la calce ottenuta con alquanta acqua, rimetterla nel crogiuolo, e sottoporla a nuova calcinazione, mercè la quale si scaccia compiutamente tanto l'acqua quanto l'acido carbonico.

(1) In alcuni rarissimi casi, ed in circostanze eccezionali si rinvenne la calce caustica nel regno minerale. L' osservarono Klaproth e Wolff. L'osservò pure il Taddei.

(2) Chiamasi con questo nome un forno in cui la combustione si fa gagliardissima, mercè una corrente d'aria di gran forza determinata da un camino dell'altezza di 10 e più metri.

Questo modo di procedere fornisce calce pura purchè puro sia il carbonato che s'impiega a tal uopo. Raro è tuttavia che si possa disporre di un carbonato di calce che sia interamente privo d'altri ossidi metallici, specialmente di magnesia o d'ossido di ferro: la calce che da questi minerali si otterrebbe per la semplice calcinazione riuscirebbe impura. Quando pertanto si voglia preparare calce purissima, gioverà procedere nel modo seguente.

Si discioglierà il carbonato di calce entro acido nitrico, moderando la quantità di questo in guisa che la soluzione riesca neutra: nel liquido si verserà acqua di calce (soluzione di calce nell'acqua) finchè si osservi in esso sviluppata una reazione alcalina: l'acqua di calce precipiterà la magnesia e l'ossido di ferro, e gli altri ossidi metallici che potrebbero per avventura trovarsi con essi: il liquido non conterrà più che nitrato di calce, che si otterrà secco col mezzo dell'evaporazione, e che quindi si decomporrà in un crogiuolo di porcellana, finchè più non se ne sviluppino prodotti nitrosi: il residuo sarà l'ossido di calcio puro.

La preparazione della calce col mezzo della decomposizione del carbonato, si può eseguire più facilmente quando non sia necessario ottenere un prodotto di gran purezza. In tal caso basta porre pezzi di carbonato di calce (marmo o pietra da calce) frammezzo ai carboni di un buon fuoco, e tenerveli per alcune ore all'incandescenza. La decomposizione del carbonato si fa in queste condizioni molto più facilmente che in vaso chiuso, rendendosi più agevole l'eliminazione dell'acido carbonico, in virtù della corrente d'aria in cui esso si trova.

La decomposizione del carbonato di calce col mezzo del calore è l'operazione che si eseguisce nelle officine nelle quali si prepara la calce per uso dei costruttori. Il cuocere la calce è arte in sè semplicissima, ma che tuttavia esige uno studio speciale, che crediamo utile rimandare a tempo più opportuno.

§. **552.** — La calce pura (ossido di calcio) è bianca, inodora; la sua densità (quando è in pezzi) è =2,3. Essa è infusibile alle più alte temperature dei nostri forni. Il suo sapore è acre, pungente, caustico. Quando si bagna con acqua essa assorbe questo liquido avidamente, e si scalda a segno che talvolta si fa luminosa nell'oscurità; la sua temperatura può giungere a segno tale, che per essa si determini

l'accensione della polvere da guerra (1). Questo riscaldamento ha origine dal combinarsi dell'acqua colla calce, la quale si converte in idrato. Mentre si combina coll'acqua la calce si screpola, si rigonfia, e si riduce in polvere leggera, che è l'idrato di calce, di cui diremo tra poco.

La calce preparata nei modi sopra descritti, chiamasi pure *calce caustica* o *calce viva;* dicesi poi *calce sfiorita* od *estinta*, quella che è combinata coll'acqua.

La composizione della calce in 100 parti risulta da

Calcio.	71,43
Ossigeno	28,57
	100,00

Dalla qual composizione si deduce che in essa 100 d'ossigeno ossia 1 eq., stanno in combinazione con 250 di calcio, ossia con 1 eq. di questo metallo. La formola della calce è pertanto CaO, ed il suo equivalente è =350.

La calce idratata e sfiorita è leggera, facile a diluirsi nell'acqua, nella quale essa rimane facilmente in sospensione rendendola bianca come latte (latte di calce). Questa col riposo depone l'eccedente calce che stava sospesa, e si fa limpida, prendendo il nome d'*acqua di calce.* La calce è solubile nell'acqua. Essa vi è più solubile a freddo che a caldo. Una parte di calce si scioglie in 778 parti d'acqua fredda, ed esige per sciogliersi 1270 parti d'acqua bollente : ond'è che la sua soluzione fatta a temperatura ordinaria, portata alla bollizione, si intorbida, e dà un sedimento, che col raffreddamento si ridiscioglie.

L'acqua di calce ha un sapore pungente caustico identico a quello degli alcali ; ha reazione alcalina assai forte ed arrossa potentemente la tintura di curcuma. Abbandonata all'aria si copre d'una crosta bianca di carbonato di calce, che dopo qualche tempo, resa pesante,

(1) Questo effetto si ottiene facilmente operando nel modo seguente. Si prende un pezzo di calce viva pura del peso di 2 chil. incirca; s'immerge nell'acqua, e vi si tiene finchè esso cominci a dar segno di riscaldamento; quindi lo si estrae dall'acqua e si colloca in un piatto: poco tempo dopo si svolgono vapori acquosi in copia: quando questi cessarono di svolgersi, la calce sarà bastantemente calda, perchè la polvere da fucile gettatavi sopra si accenda.

si rompe e cade al fondo, dando luogo a formazione di nuovo carbonato, finchè tutta la calce sia precipitata. Questo effetto è prodotto dall'acido carbonico dell'aria.

L'acqua di calce è un reagente di cui si fa uso frequente nelle ricerche chimiche: essa si prepara estinguendo con acqua distillata alquanta calce caustica pura, diluendola quindi in molta acqua in modo da ottenerne un latte poco denso, poi abbandonando il liquido al riposo in un recipiente chiuso; l'acqua che si fa limpida per questo modo, è soluzione di calce nell'acqua, ma conviene rigettarla poichè contiene sempre qualche materiale straniero, segnatamente alquanta potassa proveniente dal combustibile vegetale che per lo più si impiega nella cottura della pietra da calce. Rigettata la prima acqua che servì alla lavatura della calce, si versa nel medesimo vaso nuova acqua, che si agita colla posatura di calce idratata, e che quindi si abbandona al riposo perchè si faccia limpida. Questa soluzione, che dicesi *acqua di calce seconda*, s'impiega come reagente.

Evaporando l'acqua di calce in una storta fino a riduzione della metà del suo volume, e lasciandola quindi raffreddare, vi si formano cristalli d'idrato di calce.

L' idrato che si ottiene bagnando la calce colla quantità esatta d'acqua necessaria per farla sfiorire, rappresenta il monoidrato di calce, in cui 1 eq. di questa base sta unito ad 1 eq. d'acqua. Eguale sembra essere la composizione dell' idrato che cristallizza nell'acqua di calce evaporata: in 100 parti esso si compone di

Calce	75,67
Acqua	24,33
	100,00

onde la sua formola sarà CaO,HO.

Esposta all'aria umida la calce viva assorbe contemporaneamente acqua ed acido carbonico; essa si sfiorisce lentamente, e si converte in una polvere, in cui alcuni chimici ravvisano una combinazione di carbonato e di idrato di calce. In un'atmosfera molto ricca di vapore acquoso, la calce si converte dapprima quasi per intero in idrato, quindi lentamente assorbendo acido carbonico, si muta a poco a poco nel composto succennato d'idrato e carbonato.

L'idrato di calce, stabile alla temperatura ordinaria, si decompone a calore rosso, perdendo interamente l'acqua e riducendosi a calce caustica; così ottenuta la calce anidra si presta a ridursi in polvere di grandissima tenuità, quale difficilmente si otterrebbe e con gran pena triturando la calce viva in un mortaio od altrimenti.

La calce è una delle basi potenti; essa si combina con ragguardevole energia di affinità cogli acidi, e forma dei sali nei quali le proprietà degli acidi sono interamente scomparse: essa d'altronde precipita il maggior numero degli ossidi metallici dalle loro combinazioni. Tra i sali di calce annoveriamo come insolubili o poco solubili nell' acqua, il carbonato, l'ossalato, il solfato ed il silicato di calce. Una soluzione di calce (acqua di calce) che si aggiunga ad una soluzione di silicato di potassa, vi cagiona un precipitato di silicato di calce insolubile. Solubilissimi sono il nitrato ed il cloruro di calcio.

La calce opera a modo degli alcali sopra le materie organiche. Il latte di calce decompone colla bollizione la lana, la seta, i peli e le altre simili materie azotate, appunto come il fanno la potassa e la soda. Si faccia bollire latte di calce con lana o seta, in un tubo di vetro od in un matracciuolo; non sarà difficile il riconoscere che dal miscuglio bollente si svolge ammoniaca, originata dalla decomposizione della materia organica. Egualmente come gli alcali potenti, la calce saponifica gli olii, i grassi, acidificandoli, separandone la glicerina, e generando un sapone, il quale si distingue dai saponi di soda e di potassa per la sua insolubilità.

Le accennate proprietà ci danno la ragione dell'impiego che si fa della calce nel lavorare le pelli per prepararle a ricevere la concia, e per rendere facile l'operazione meccanica del distaccarne i peli ed il tessuto cellulare e la carne che vi aderiscono; dell'impiego della calce nella fabbricazione delle candele steariche, per saponificare i grassi ed acidificarli; esse ci spiegano altresì l'azione corrodente della calce idratata sui tessuti viventi, ed i perniciosi effetti che producono alcune preparazioni cosmetiche delle quali è componente la calce. Non è quasi mestieri di osservare che egualmente dannosa riesce l'azione della calce caustica quando ridotta in polvere sottile penetra nelle vie della respirazione; il polverizzare la calce caustica, il passarla per setaccio, siccome fanno i fabbricanti d'ipoclorito di calce, sono operazioni penose e che possono riuscire dannose a chi le eseguisce.

L'azione che esercita la calce sulle materie organiche spiega la sua efficacia nell'accelerare la preparazione dei concimi. Le sostanze anche difficili a decomporsi, facilmente si disgregano e si preparano a servire di nutrimento alle piante, quando si dispongono a mucchi alternandole a strati di calce caustica in polvere.

La calce si scioglie più abbondantemente nell'acqua quando in questa stia sciolta una conveniente quantità di zucchero. L'esperimento riesce facile triturando a freddo una parte di calce viva con quattro parti di zucchero ed acqua in tale quantità che ne risulti un sciroppo. Se la calce è pura la soluzione riesce compiuta: essa si fa in virtù di una combinazione che contraggono la calce e lo zucchero, onde emerge un composto detto *saccarato di calce;* questo ha la singolare proprietà d'essere assai meno solubile a caldo che a freddo. La soluzione preparata nel modo indicato, limpida se fredda, s'intorbida e si rappiglia in una poltiglia densa quando vien portata alla bollizione, e si fa nuovamente limpida quando si riconduce alla temperatura ordinaria. Il saccarato di calce può tornare utile nelle ricerche chimiche quando si ha mestieri di adoperare una soluzione molto ricca di calce.

La calce viva ridotta in polvere, mescolata con chiara d'uovo, o con altra materia albuminosa in quantità tale che ne risulti una pasta molle, forma un mastice bianco col cui mezzo si possono fare lutature sommamente resistenti. Egli è con questo mastice che si possono unire insieme i pezzi d'un vaso di porcellana: l'indurimento si rende tale che difficile riesce staccare i pezzi in tal guisa saldati.

La proprietà della calce di unirsi alle materie albuminose dà ragione dell'impiego che di essa si fa nelle raffinerie di zucchero per la defecazione dei sciroppi. Sull'uso della calce in queste diverse operazioni industriali ritorneremo a suo tempo.

La calce è uno dei materiali che si impiegano nella costruzione delle abitazioni; idratata, e quindi con maggior copia d'acqua ridotta in poltiglia molle, e mescolata con quantità variabili di sabbia, essa forma il cemento ordinario col quale unisconsi le pietre ed i mattoni che adopriamo nel nostro sistema di costruzione. Per tal uopo s'impiegano calci di diverse provenienze, di composizioni variabil e dotate di proprietà diverse. La preparazione di coteste diverse calci, tuttochè consista sempre nel sottoporle ad una più o meno forte temperatura, vuole essere tuttavia condotta con particolari accor-

gimenti secondo la loro composizione: nè tutte le calci che così si ricavano si acconciano al medesimo impiego, ma le une possono soltanto servire in luoghi asciutti ed aerati, le altre sono specialmente convenienti per quelle costruzioni che stanno sommerse nell'acqua. Finalmente l'indurirsi delle calci, che è pure la condizione essenziale del loro utile impiego nelle costruzioni, non succede per tutte ad un modo, ma sì per reazioni affatto diverse, le quali trovano la loro dichiarazione nella chimica composizione delle pietre, dalle quali le calci stesse si ricavano, e delle materie che esse contengono, o colle quali si pongono a contatto. Da questo breve cenno intorno all'impiego della calce, si comprende chiaramente che il trattarne come di materiale da costruzione, sarebbe a questo punto opera intempestiva. Questa parte di tecnologia verrà trattata appositamente a tempo più opportuno.

La calce ha la proprietà di farsi splendente di luce abbagliante, quando si scalda nella fiamma del cannello a gas idrogeno ed ossigeno: la luce che essa produce è viva e scintillante, come quella del sole: Drummond e Clarke fecero applicazione di questa proprietà della calce all'illuminazione dei porti di mare; i fisici si valgono della luce che la calce produce nelle condizioni accennate in sostituzione della luce del sole, nelle sperienze col microscopio solare.

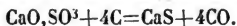
§. **553.** — La calce CaO può passare a grado superiore di ossidazione; basta perciò versare acqua ossigenata entro acqua di calce: formasi biossido di calcio CaO^2, il quale si precipita in lamelle cristalline, le quali per poca elevazione di temperatura si risolvono in calce ed ossigeno libero.

Calcio e solfo.

§. **554.** — Molti composti forma il calcio combinandosi in diverse proporzioni col solfo, cioè il *monosolfuro* e molti *polisolfuri*.

Monosolfuro di calcio. $CaS=450$.

§. 555. — Si può ottenere questo solfuro in più modi: 1° Facendo reagire calce idratata con acido solfidrico. La reazione ha per effetto lo scambio dei componenti tra i due corpi reagenti, onde nascono acqua e monosolfuro di calcio ($CaO+HS=CaS+HO$). Se ad un'acqua contenente acido solfidrico si aggiunge alquanto latte di calce, se ne toglie immediatamente l'odore epatico. 2° Calcinando in vaso chiuso solfato di calce ridotto in polvere sottile e mescolato con un settimo del suo peso di polvere di carbone. Il carbonio è qui impiegato a deossidare tanto la calce quanto l'acido solforico; esso si converte per ciò in ossido di carbonio che si sprigiona, mentre il calcio ed il solfo rimangono insieme combinati

$$CaO,SO^3+4C=CaS+4CO.$$

§. 556. — Il monosolfuro di calcio ottenuto per via secca è solido, di colore bianco volgente al rosso, poco solubile nell'acqua; la sua soluzione evaporata lo fornisce in cristalli. Del resto le sue reazioni sono analoghe a quelle del solfuro corrispondente del bario.

Il monosolfuro di calcio può combinarsi con acido solfidrico, e genera il solfidrato di solfuro di calcio CaS,HS.

In 100 parti il monosolfuro di calcio contiene:

Calcio	55,56
Solfo	44,44
	100,00

Polisolfuri di calcio.

§. 557. — Quando si fa bollire soluzione di monosolfuro di calcio con fiori di solfo, quest'ultimo si discioglie in quantità ragguardevole, finchè il calcio trovasi convertito nel composto che chiamasi *quintisolfuro*, il quale contiene per 1 eq. di calcio, 5 eq. di solfo.

Un eguale composto, si ottiene quando si fa bollire latte di calce con solfo, finchè di questo più nulla non si disciolga. La soluzione è colorata in giallo bruno; essa contiene oltre al quintisolfuro alquanto bisolfuro, ed iposolfito di calce (CaO,S^2O^2). Se la reazione della calce sul solfo si arresta prima che quella siasi mutata per intero in quintisolfuro, il liquido trovasi contenere una più o meno grande quantità di bisolfuro di calcio CaS^2, il quale per raffreddamento della soluzione cristallizza in minuti prismi a 4 o 6 facce, di colore rosso, che contengono acqua di cristallizzazione, e si compongono de 1 eq. di bisolfuro e 3 eq. d'acqua, ed hanno la formola $CaS^2,3HO$.

Il quintisolfuro preparato col far bollire latte di calce con solfo, si adoperò nell'imbiancare le tele, in grazia della sua solubilità e della reazione alcalina che esso possiede, e per la quale parve potersi sostituire al liscivio caustico di soda o di potassa; ma questa pratica non è più seguita.

Ossisolfuro di calcio. $2CaS+CaO=1250$.

§. **558.** — A temperatura molto elevata, quale è quella per cagion d'esempio dei forni a riverbero nei quali si fabbrica la soda artificiale, il monosolfuro di calcio si unisce alla calce caustica, nel rapporto di 2 eq. del primo, ed 1 eq. della seconda, onde si ottiene una combinazione dei due corpi, a cui si dà il nome di ossisolfuro di calcio. La sua formola $2CaS+CaO$, ne esprime la composizione, la quale in 100 parti risulta da:

Monosolfuro di calcio .	72,00
Ossido di calcio . .	28,00
	100,00

È rimarchevole questa combinazione per la sua insolubilità quasi assoluta nell'acqua: esposta all'aria essa si decompone lentamente in contatto del vapore acquoso e dell'acido carbonico sviluppando

acido solfidrico, poi si ossida e si converte in sali di calce con acidi ossigenati del solfo.

Abbiamo accennato questo speciale composto, perciocchè vedremo a suo tempo che esso è uno dei prodotti che si ottengono nella fabbricazione della soda artificiale.

Calcio e cloro. Cloruro di calcio. CaCl=693.

§. 559. — Si prepara facilmente il cloruro di calcio disciogliendo carbonato di calce o calce viva nell'acido cloridrico fino a compiuta saturazione.

Nelle officine chimiche il cloruro di calcio si ottiene in gran copia come residuo della preparazione dell'ammoniaca, quando ad ottener questa si adopera cloridrato d'ammoniaca misto con calce viva (*v.* §. 135). Il residuo suddetto contiene sempre alquanto cloridrato d'ammoniaca non decomposto, e calce caustica in eccedenza; per estrarne il cloruro di calcio è mestieri diluirlo con acqua e far bollire il liquido torbido finchè più non se ne svolga ammoniaca; il liquido fatto quindi chiaro col riposo, contiene cloruro di calcio con eccedenza tuttavia di calce, che si satura coll'aggiungervi acido cloridrico in quantità sufficiente a produrre una leggera reazione acida, o che si elimina lasciando la soluzione lungo tempo esposta all'azione dell'aria, per cui la calce eccedente convertita in carbonato si precipita.

Il liquido così ottenuto, evaporato a consistenza di sciroppo fornisce col raffreddamento cristalli di cloruro di calcio, configurati in prismi a sei facce.

Parimente si ottiene il cloruro di calcio come residuo della preparazione del carbonato d'ammoniaca per mezzo della decomposizione del cloridrato d'ammoniaca mediante il carbonato di calce

$$AzH^3Cl + CaO,CO^2 = AzH^3HO,CO^2 + CaCl.$$

Contiensi cloruro di calcio nelle acque del mare, e nelle acque delle sorgenti salse, e si rinviene nelle acque madri dopo l'estrazione del sale marino.

La soluzione di cloruro di calcio evaporata a secco, fornisce cloruro di calcio amorfo, sotto forma di una massa bianca, porosa, leg-

gera, la quale scaldata a calore rosso si fonde, e per raffreddamento si solidifica prendendo struttura cristallina.

La composizione del cloruro di calcio fuso risulta in 100 parti da

Calcio	34,63
Cloro	65,37
	100,00

ossia da 1 eq. di calcio Ca=250 combinato con 1 eq. di cloro Cl=443.

I cristalli che si ottengono pel raffreddamento di una soluzione concentrata contengono 6 eq. d'acqua di cristallizzazione, e la loro composizione si esprime dalla formola CaCl,6HO; essi contengono

Cloruro di calcio . .	50,66
Acqua	49,34
	100,00

I cristalli di cloruro di calcio a 6 eq. d'acqua quando si essiccano nel vuoto e sopra l'acido solforico perdono 2|3 della loro acqua di cristallizzazione, e si convertono in una massa amorfa bianca, la quale contiene ancora per 1 eq. di cloruro, 2 eq. d'acqua (CaCl+2HO). Questo medesimo idrato si ottiene quando si evapora fino a siccità una soluzione di cloruro di calcio, ed il residuo si porta fino a +200°; al di là di questa temperatura il cloruro di calcio perde ancora i due equivalenti d'acqua, e si converte in cloruro anidro.

Il cloruro di calcio quando si fonde per forza del calore e si tiene in tale stato lungo tempo ed in contatto coll'aria assorbe ossigeno, perdendo del suo cloro; così una parte di esso si converte in calce caustica, la quale gli comunica una reazione sensibilmente alcalina.

È il cloruro di calcio grandemente solubile nell'acqua; anidro, o sólo contenente 2 eq. d'acqua, esso assorbe avidamente l'acqua dall'aria atmosferica e si mostra deliquescente; per questa sua proprietà s'impiega il cloruro di calcio dai chimici per essiccare l'aria ed i corpi gasosi nelle analisi. Posto a contatto con acqua, esso vi si scioglie con molta facilità e con elevazione considerevole di temperatura, la quale è specialmente rimarchevole quando il cloruro venne dapprima compiutamente privo d'acqua per mezzo della fusione. Per l'incontro il cloruro di calcio cristallizzato con 6 eq. d'acqua, pro-

duce sciogliendosi un abbassamento di temperatura rimarchevole. Un miscuglio di 2 parti di neve o ghiaccio ridotto in polvere, e 3 parti di cloruro di calcio cristallizzato prontamente si liquefa, producendo un abbassamento di temperatura che può giungere fino a —45°, per modo che vi si congeli il mercurio. Questi fatti sono in armonia colla grande solubilità del corpo di cui discorriamo nell' acqua. Questa infatti, a +15°, ne scioglie 15 volte il suo proprio peso; una soluzione satura e bollente di cloruro di calcio segna una temperatura di +179°,5.

Il cloruro di calcio sia anidro sia idratato, si scioglie assai facilmente nell'alcool anidro: 10 parti di questo liquido sciolgono 7 parti di cloruro di calcio anidro alla temperatura di +80°: la soluzione abbandona per raffreddamento cristalli lamellari rettangolari, i quali contengono alcool invece d'acqua di cristallizzazione.

Il cloruro di calcio anidro assorbe avidamente l'ammoniaca gasosa e forma con essa un composto, il quale si decompone a temperatura alquanto elevata, o quando si scioglie nell' acqua. Accenniamo a questo modo di comportarsi del cloruro di calcio per rendere avvertito chi si adopera in ricerche chimiche, di non impiegare il detto cloruro nell'essiccare gas ammoniaco.

Una soluzione di cloruro di calcio nell' acqua discioglie facilmente la calce caustica, con cui il cloruro di calcio si combina formando un composto solubile, in cui 1 eq. di cloruro sta unito a 3 eq. di calce, e la cui formola è perciò $CaCl,3CaO$. Questo corpo cristallizza facilmente in lunghi cristalli sottili.

§. **560.** — Il cloruro di calcio, si adopera, in virtù della sua igroscopicità, nel preparare l'alcool anidro, nell'essiccare i liquidi oleosi, ecc.

Gli scultori sono spesso costretti a lasciare incompiuti per qualche tempo i loro modelli d'argilla; in questi casi, se la stagione corre molto calda e secca, si cerca di mantenere umida l'argilla dei modelli coll' involgere questi in pannilini inzuppati con acqua: il che è incomodo assai, ed è inoltre la cagione per cui dopo qualche tempo i modelli tramandano un ingrato odore di muffa.

Per evitare la spontanea essicazione dell'argilla si propose di mescolarla con da 10 a 20 per 100 del suo peso di cloruro di calcio, ed impastarla coll'addizione della necessaria quantità d'acqua per ottenerne una pasta tenace: il cloruro di calcio ritiene avidamente

l'acqua, ed osta all'essiccazione. I modelli così preparati servono benissimo per la riproduzione col gesso, ma non potrebbero cuocersi.

Si tentò pure di impiegare il cloruro di calcio per impedire lo screpolarsi ed il curvarsi a cui vanno soggetti i legni da lavoro messi in opera in luoghi troppo asciutti: il cloruro di calcio mantenendoli in uno stato costante d'umidità, è di ostacolo a queste alterazioni: esso d'altronde opera come mezzo antisettico, analogo in questo ufficio al cloruro di sodio.

I fabbricanti di prodotti chimici adoprano il cloruro di calcio per preparare il cloruro di bario; calcinandolo cioè in mescolanza con solfato di barita: il miscuglio fuso in un crogiuolo si converte in solfato di calce e cloruro di bario (§. 332).

I litografi adoprano una soluzione di cloruro di calcio per mantenere le pietre litografiche in uno stato costante di umidità, condizione essenziale, perchè l'inchiostro litografico non contragga aderenza che sul disegno eseguito colle materie grasse della matita litografica, ecc.

Quando ad una soluzione di cloruro di calcio si aggiunge una soluzione di sapone, immediatamente vi si produce un precipitato fioccoso, insolubile, bianco, che è una combinazione degli acidi grassi colla calce (Oleato, margarato, stearato, di calce). Le acque pertanto che abbondano di cloruro di calcio, quali sono le acque marine, non servono a sciogliere il sapone, e non possono adoprarsi nel lavare la biancheria.

Calcio e fluorio (1). Fluoruro di calcio. $CaFl = 490$.

§. **561**. — La natura ci fornisce un composto di calcio e di fluorio nel minerale che è conosciuto sotto il nome di *spato fluore* o *fluorina* dai mineralogi, il quale accompagna per lo più le vene

(1) Non parliamo dei composti del bromo e del iodio col calcio: essi non hanno importanza pel chimico manifattore. Accenniamo qui per incidenza il bromuro di calcio ($CaBr$), il quale si rinviene nelle acque del mare, e trovasi perciò accompagnato da bromuro di magnesio nelle acque madri delle saline, dalle quali si ricava il bromo.

metallifere, e specialmente quelle di solfuro di piombo. Si presenta talvolta compatto od allo stato terroso, talvolta in masse lamellari o fibrose, più sovente in cristalli regolari, cubici od ottaedrici: ha durezza minore di quella del vetro; la sua densità è =3,09 o 3,30. Scaldato moderatamente, e portato quindi nell'oscurità, si mostra luminoso (fosforescente) (1): per più forte temperatura, si screpola e decrepita perdendo acqua d'interposizione: a calore elevato, quale è quello che si produce colla fiamma del cannello, si fonde in una massa trasparente, la quale col raffreddamento si fa opaca e mostra una struttura cristallina. Questa sostanza presentasi raramente bianca; per lo più essa è colorata da ossidi metallici, in giallo, roseo, verde, violaceo; spesso la sua massa è formata di strati diversamente colorati e sovrapposti gli uni agli altri a modo di nastri.

Il fluoruro di calcio si trova, tuttochè in tenui quantità, nelle ossa degli animali, e specialmente nello smalto dei denti. Alcune acque minerali danno indizii sensibili di questo composto.

Si può ottenere artificialmente il fluoruro di calcio, aggiungendo ad una soluzione di un sale solubile di calce (cloruro di calcio, nitrato di calce), una soluzione di un fluoruro alcalino (fluoruro di potassio). Si ottiene immediatamente un precipitato gelatinoso, semi-trasparente, che alla luce rifratta prende una tinta rossiccia. Questo precipitato difficilmente si può lavare sul filtro a cui aderisce, rendendolo impermeabile.

Si può più facilmente preparare il fluoruro di calcio, saturando carbonato di calce con acido fluoridrico. Il fluoruro che si ottiene in tal guisa è in polvere granosa, e si può facilmente lavare.

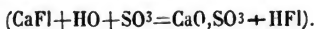
Il fluoruro di calcio, sia naturale sia artificialmente preparato, risulta in 100 parti da:

Calcio	51,02
Fluorio	48,98
	100,00

(1) Non tutte le varietà di fluoruro di calcio hanno la proprietà d'essere fosforescenti in seguito al riscaldamento. Questo fenomeno si osserva specialmente operando sullo spatofluore della Siberia: la luce che esso spande è di colore verde smeraldo; esso si mostra pure fosforescente quando si lascia per qualche tempo esposto alla luce solare, e si trasporta quindi nelle tenebre.

ossia dalla combinazione di 1 eq. di calcio Ca=250, con 1 eq. di fluorio Fl=240. Onde la sua formola CaFl.

Il fluoruro di calcio è pochissimo solubile nell'acqua e negli acidi. L'acido solforico concentrato non lo decompone a bassa temperatura: se si bagna fluoruro di calcio in polvere sottile con acido solforico concentrato, si ottiene un miscuglio trasparente, denso, vischioso, tenace come vetro fuso: se si scalda il miscuglio, la decomposizione si opera, ed a +40° s'incomincia lo svolgimento dell'acido fluoridrico. La reazione per cui quest'acido si svolge, fu già da noi esposta (§. 304). Essa richiede l'intervento dell'acqua, la quale decomponendosi fornisce l'idrogeno, che unito al fluorio, genera l'acido fluoridrico, e somministra l'ossigeno che si combina col calcio, e lo converte in calce, la quale contrae combinazione coll'acido solforico producendo solfato di calce.

$$(CaFl + HO + SO^3 = CaO,SO^3 + HFl).$$

Gli acidi nitrico e cloridrico concentrati, misti al fluoruro di calcio, lo rendono trasparente, come fa l'acido solforico concentrato, ma non lo disciolgono in quantità sensibile; infatti dal miscuglio trasparente che essi forniscono, l'addizione di alquant'acqua precipita quasi per intero il fluoruro di calcio indecomposto. L'acido nitrico concentrato decompone sensibilmente il fluoruro di calcio per mezzo di bollizione alquanto protratta.

Fuso il fluoruro di calcio con carbonato di potassa o di soda, si decompone, cede il fluorio al metallo dell'alcali, mentre il calcio ossidatosi, si combina coll'acido carbonico. Per questa via facilmente si ottengono i fluoruri di potassio e di sodio. Gli idrati di potassa e di soda, non hanno azione decomponente sul fluoruro di calcio, nè per via umida, nè per via secca.

§. **562.** — Il fluoruro di calcio è impiegato nei laboratorii di chimica per la preparazione dell'acido fluoridrico, e dei fluoruri che si adoprano specialmente nell'incidere sul vetro. Come materia di per sè fusibile, si adopera in alcune officine metallurgiche per facilitare la fusione dei minerali contenenti materia silicea: esso si converte in silicato di calce, e nel decomporsi genera fluoruro di silicio che in parte si volatilizza.

Accenneremo finalmente all' uso a cui si presta il fluoruro di calcio, quando è tinto di piacevoli colori, di farne cioè oggetti di

ornamento, siccome vasi, coppe e simili. Gli antichi conobbero quest'uso del fluoruro di calcio, con cui lavoravano i loro rinomati vasi detti *murrhini* (1). Anche al presente in Francia ed in Inghilterra, si lavorano le varietà più elegantemente colorate di fluorina per farne oggetti incrostati ed intarsiati.

Calcio e cianogeno. Cianuro di calcio.
$CaCy = 575$.

§. **563**. — Si ottiene cianuro di calcio, quando si satura calce caustica idratata con acido cianidrico ($CaO + HCy = CaCy + HO$). Si forma altresì quando il cianidrato di ammoniaca si decompone in contatto colla calce idratata:

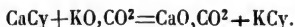
$$CaO,HO + AzH^3,HCy = AzH^3, + HO + CaCy.$$

Trovasi pertanto il cianuro di calcio in quantità assai ragguardevole nelle calci, le quali servirono alla depurazione del gas illuminante, generato appunto dalla decomposizione del cianidrato di ammoniaca, che è uno dei prodotti della distillazione del carbone fossile.

Il cianuro di calcio è corpo solubile assai; la sua soluzione nell'acqua non può concentrarsi senza decomporsi, e risolversi in carbonato di calce ed in ammoniaca che si svolge.

Può il cianuro di calcio mutarsi in cianuro di potassio, aggiungendo alla sua soluzione una quantità sufficiente di carbonato di potassa sciolto nell'acqua. La calce trovasi in questo caso precipitata allo stato di carbonato, il liquido ritiene il cianuro di potassio

$$CaCy + KO,CO^2 = CaO,CO^2 + KCy.$$

---

(1) Chiamavasi *murra* dai latini la fluorina.

Calce ed acido carbonico.

§. **564.** — Tre composti forma la calce combinandosi coll'acido carbonico. Un carbonato neutro, un sottocarbonato, ed un bicarbonato o carbonato acido.

Carbonato neutro di calce. $CaO,CO^2=625$.

§. **565.** — Si forma carbonato di calce quando si sottopone acqua di calce all'azione dell'acido carbonico; a poco a poco tutta la calce che essa contiene si converte in una crosta od in un sedimento quasi insolubile che è di carbonato di calce. Egualmente si può ottenere carbonato di calce col versare entro soluzione di un sale di calce (cloruro di calcio, nitrato di calce, ecc.) una soluzione di un carbonato alcalino. Il precipitato che si forma in questa reazione, lavato convenientemente, è carbonato di calce.

La natura ci presenta il carbonato di calce purissimo nel minerale che è conosciuto sotto il nome di *spato d'Islanda*, ed in quello che chiamasi *arragonite*. Il primo si distingue per la sua forma cristallina, la quale è romboedrica, o deriva dal romboedro; le modificazioni di forme, alle quali va soggetto questo minerale sono di gran momento pei mineralogi e pei cristallografi. L'arragonite si rinviene cristallizzata in prismi a base romboidale.

L'uno e l'altro minerale hanno la medesima composizione, che è d'altronde quella del carbonato di calce che si ottiene per precipitazione.

In 100 parti essi contengono:

Calce	56,00
Acido carbonico . .	44,00
	100,00

Dal che deduciamo che in essi 1 eq. di calce $CaO=350$, sta combinato con 1 eq. d'acido carbonico $CO^2=275$.

I carbonati calcari summenzionati naturali, non sono quelli che tornano di maggiore utilità alle arti ed all'industria: sibbene giovano a queste molte specie del medesimo carbonato, più o meno puro, pregevoli, sia per le loro proprietà fisiche, sia per la loro composizione. Tali sono i marmi, gli alabastri, il calcare amorfo, o grossolano *(calcaire grossier)*, le pietre da calce, le marne, le pietre litografiche, la creta, ecc. delle quali parleremo a suo tempo.

Il carbonato di calce si rinviene in pressochè tutte le acque dei mari, dei fiumi, dei torrenti, delle sorgenti; causa di ciò è la sua solubilità, non grande certamente, nell'acqua pura, ma considerevole nelle acque che tengono contemporaneamente in soluzione acido carbonico.

Il carbonato di calce è inoltre una delle sostanze abbondantemente sparse nel regno animale: esso si rinviene nelle ossa dei vertebrati, nei gusci dei molluschi, in quello che involge le uova degli uccelli, ecc.

§. **566.** — Il carbonato di calce è pochissimo solubile nell'acqua, di cui si richieggono 16000 parti per sciogliere una di questo sale (1). Si scioglie per l'incontro assai facilmente in un'acqua che contenga acido carbonico, mercè cui esso si converte in bicarbonato. Gli acidi più potenti del carbonico lo decompongono con effervescenza. Sottoposto all'azione del calore rosso in contatto dell'aria esso perde il suo acido carbonico e si converte in calce caustica. Scaldato in vaso chiuso esso non si decompone che per una tenuissima parte, e se la temperatura è bastantemente elevata, si fonde senza decomporsi in una massa semifluida densa, la quale per raffreddamento si solidifica e si mostra compatta bianca, e di struttura granosa. La decomposizione del carbonato di calce riesce facilissima quando esso si trova in una corrente d'aria, e specialmente di vapore acquoso: in tale condizione di cose basta a procurarne la decomposizione una non molto elevata temperatura.

§. **567.** — Il carbonato di calce può combinarsi coll'idrato di questa base. Una combinazione di questo genere si forma quando si abbandona all'azione dell'acido carbonico dell'aria la calce idratata e convertita in malta quale si impiega nelle nostre costruzioni. A poco a

(1) Tuttochè poco solubile questo carbonato comunica tuttavia all'acqua la proprietà di reagire a modo degli alcali sopra la tintura di campece, cui fa volgere al violaceo.

poco questa assorbe acido carbonico, e mutata in carbonato si unisce all'idrato superstite. Il composto che nasce ha la composizione indicata dalla formola CaO,CO^2+CaO,HO. Questo composto può assorbire nuovo acido carbonico e convertirsi quasi per intiero in carbonato.

Il carbonato di calce quale ci si presenta dalla natura, e quale si ottiene per precipitazione è anidro. Si può tuttavia ottenere carbonato di calce idratato col mezzo di una soluzione di saccarato di calce; si fa bollire un miscuglio di 1 parte di idrato di calce, 3 parti di zucchero e 6 d'acqua. Si filtra il liquido e si abbandona al raffreddamento in un vaso ampio e di basse pareti. La soluzione di saccarato di calce mostra già dopo 24 ore di riposo numerosi cristalli di carbonato idratato; dopo 14 giorni tutta la calce è convertita in carbonato idratato. Questo composto è insipido, insolubile nell'acqua, ha forma romboedrica; non è alterabile nè dall' acqua nè dall' aria purchè la temperatura non ecceda $+20°$. Scaldato a $+30$ si decompone perdendo una parte della sua acqua di cristallizzazione. I cristalli summentovati si compongono di 1 eq. di carbonato di calce, e 5 eq. d'acqua. A $+30°$ essi perdono 2 eq. d'acqua.

SOTTOCARBONATO DI CALCE. $2(CaO),CO^2=975$.

§. 568. — Il composto più sopra menzionato di carbonato e di idrato di calce (CaO,CO^2+CaO,HO) scaldato a calore rosso debole perde il suo equivalente d'acqua, e si cangia in sottocarbonato o carbonato basico, la cui composizione risulta da 2 eq. di calce ed 1 eq. d'acido carbonico, $2(CaO),CO^2$. Sembra che un egual composto si ottenga quando si scalda per un certo tempo il carbonato neutro di calce ad una temperatura corrispondente al calore rosso moderato.

Questo carbonato sembra formarsi nei forni da calce quando la pietra da calce vi si sottopone per lungo tempo a temperatura insufficiente per decomporla compiutamente. La pietra da calce privata di una parte soltanto del suo acido carbonico si estingue assai difficilmente, e si presta malamente alla preparazione della malta. L'osservazione dimostrò che il carbonato di calce convertito in sottocarbonato resiste pertinacemente all'azione del calore, e non si converte che con grandissima difficoltà in calce viva.

BICARBONATO DI CALCE. $CaO,2CO^2=900$.

§. **569**. — Si forma bicarbonato di calce quando si fa attraversare acqua di calce da una corrente continuata d'acido carbonico: la prima azione di questo reagente ha per effetto la precipitazione della calce in carbonato neutro insolubile: il liquido pertanto si intorbida e depone un abbondante sedimento, il quale dopo qualche tempo, continuandosi la corrente d'acido carbonico, interamente si dilegua: Quando il liquido si è fatto compiutamente limpido, tutta la calce trovasi convertita in bicarbonato.

Egualmente si ottiene bicarbonato di calce quando in una soluzione non troppo concentrata di un sale solubile di calce (nitrato, cloruro ecc.) si versa soluzione di bicarbonato di potassa o di soda: in questa reazione la calce convertita in bicarbonato rimane in soluzione.

La soluzione di bicarbonato di calce si decompone quando si abbandona a lenta evaporazione in contatto dell'aria. Una metà dell'acido carbonico se ne sprigiona, ed il bicarbonato si cangia in carbonato neutro, il quale si depone: le osservazioni di G. Rose hanno chiarito che in questa lenta operazione di decomposizione del bicarbonato, il carbonato neutro si depone sotto forma di cristallini romboedrici.

La soluzione di bicarbonato di calce sottoposta all'azione del calore, e specialmente se si porta alla bollizione, si intorbida, perdendo acido carbonico, e deponendo carbonato neutro di calce, sotto forma di precipitato granoso pesante, il quale visto al microscopio ha forma cristallina prismatica come l'arragonite.

Il bicarbonato di calce si compone in 100 parti da

Calce	38,89
Acido carbonico . .	61,11
	100,00

La sua formola $CaO,2CO^2$ indica che in esso 1 eq. di calce $CaO=350$ sta combinato con 2 eq. di acido carbonico $2CO^2=550$.

§. **570**. — Le sovraesposte proprietà del bicarbonato di calce spiegano alcuni fatti che ora possiamo accennare. Le acque dei fiumi,

dei torrenti e delle sorgenti quasi tutte presentano il fenomeno dell'intorbidarsi quando si assoggettano alla bollizione. Questo fatto è talvolta unicamente da attribuirsi alla presenza del bicarbonato di calce il quale, decomposto pel calore, si depone allo stato di carbonato neutro. La maggior parte delle acque potabili depongono nei canali e nei tubi che le trasportano, incrostazioni, le quali a poco a poco li ristringono e li chiudono interamente. La materia di quelle incrostazioni e di quei depositi si compone per lo più di carbonato di calce, e fà effervescenza vivace cogli acidi svolgendo acido carbonico. Alla deposizione del carbonato di calce debbonsi pure in gran parte attribuire le incrostazioni che si formano nelle caldaie a vapore (*v.* §. 56).

In Toscana a San Filippo sgorga una sorgente d'acqua ricchissima di bicarbonato di calce; questa, giunta in contatto dell'aria, perde con grande facilità acido carbonico, e depone carbonato neutro di calce: un oggetto qualunque, come un ramoscello, una foglia, una moneta, che vi si tenga per qualche tempo immerso, si copre d'una crosta soda che lo involge e ne ritrae le forme.

Egualmente alla decomposizione del bicarbonato di calce debbesi attribuire la formazione delle *stallattiti* e delle *stallagmiti* che si ammirano in alcune grotte naturali (*fig.* 169). In questi vani, talvolta di

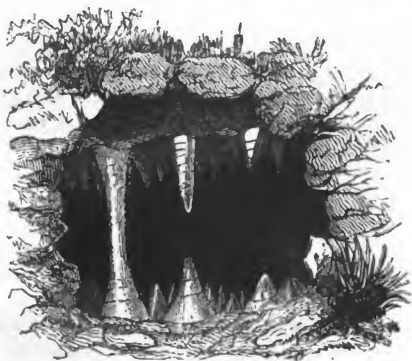



fig. 169

grande ampiezza, penetra per le fessure della volta, o per le porosità del terreno che le forma, acqua la quale in virtù dell'acido carbonico che vi sta sciolto tiene in soluzione una grande quantità di bicarbonato di calce. Ogni goccia che viene ad apparire e farsi aderente ad un punto della volta vi si evapora e vi lascia una piccola incrostazione di carbonato di calce, sopra cui una seconda goccia viene a lasciare una nuova crosta, concentrica alla prima: così le incrostazioni si succedono e formano un cono rovesciato, colla base aderente alla volta della grotta, e coll'apice rivolto in giù: questi coni, che chiamansi *stallattiti*, si prolungano a poco a poco finchè toccano il pavimento. Tal altra una goccia dell'acqua medesima cade dalla volta sul pavimento, e quivi si allarga ed evaporandosi vi forma una piccola crosta di carbonato di calce, su cui viene a deporsi il carbonato che lasciano le gocce successivamente cadenti: così lentamente accumulandosi strati di carbonato di calce, si formano rilievi i quali a modo di colonne s'innalzano a poco a poco verso la volta finchè la toccano. Queste concrezioni crescenti dal basso all'alto chiamansi *stallagmiti*. Ad un modo analogo di formazione si deve attribuire l'origine dell'*alabastro* o calce carbonata concrezionata dei mineralogi, nella quale si scorgono evidenti gli strati concentrici sovrappostisi gli uni cogli altri, i quali spesso mostrano struttura cristallina, e si colorano di tinte svariate da ossidi metallici depostisi insieme col carbonato di calce.

L'acqua che tiene in soluzione bicarbonato di calce s'intorbida per l'addizione d'acqua di calce, la quale converte il bicarbonato in carbonato neutro: essa reagisce a modo degli acidi sopra la tintura di tornasole, e per l'incontro fa volgere al violaceo la tintura di campece e di malva, ed imbrunisce la tintura di curcuma.

Calce ed acido ossalico. Ossalato di calce.
$CaO,C^2O^3=800$.

§. **571.** — L'acido ossalico aggiunto all'acqua di calce vi cagiona un precipitato bianco granoso, insolubile di ossalato di calce.

Egualmente si produce ossalato di calce quando si aggiunge acido ossalico ad una soluzione di solfato di calce o cloruro di calcio ecc.

Il precipitato non rappresenta tuttavia sempre tutta la calce, essendo l'ossalato di questa base alquanto solubile negli acidi potenti liberi (cloridrico, nitrico).

Più facilmente si ottiene dalle soluzioni dei sali di calce l'ossalato, quando a precipitare la calce si adopera ossalato d' ammoniaca: l'acido del sale calcare trovasi in questo caso saturato dall'ammoniaca, e perciò reso incapace di disciogliere l'ossalato della calce la quale in questo caso si trova precipitata in totalità.

Nell'ossalato di calce 1 eq. di calce $CaO=350$ è saturato da 1 eq. d'acido ossalico $C^2O^3=450$, onde la sua formola è CaO,C^2O^3. Se non che nel precipitarsi esso si combina con 2 eq. d'acqua; questa rimane con esso unita all'ordinaria temperatura, ma a $+100°$ ne è discacciata a metà, onde rimane l'ossalato di calce in combinazione con 1 eq. d'acqua, la cui formola è CaO,C^2O^3+HO.

L'ossalato di calce pertanto supposto anidro contiene in 100 parti

Calce	43,75
Acido ossalico . . .	56,25
	100,00

seccato a $+100$ esso contiene

Calce	38,36
Acido ossalico . . .	49,31
Acqua	12,33
	100,00

A temperatura corrispondente al calore rosso l'ossalato di calce si decompone, e si risolve in ossido di carbonio che si sprigiona ed in carbonato di calce che rimane come residuo. La composizione dell' acido ossalico dà bastante ragione di questo modo di comportarsi del sale di cui discorriamo: infatti, come già dicemmo altra volta *(vedi* §. 100), l'acido ossalico C^2O^3 si può considerare come una combinazione di 1 eq. d'acido carbonico CO^2, e di 1 eq. d'ossido di carbonio CO. Sotto l'azione del calore ed in presenza della calce l'acido ossalico si risolve negli anzidetti composti ossigenati del carbonio, dei

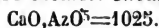
quali l'acido carbonico rimane in combinazione colla calce, mentre l'ossido di carbonio, non trattenuto da nessuna affinità si sprigiona,

$$CaO,C^2O^3=CaO,CO^2+CO.$$

Dalle cose tuttavia che abbiamo detto in precedenza si comprende, che quando l'ossalato di calce venga sottoposto a temperatura più elevata del calore rosso, dovrà perdere non solo l'ossido di carbonio, ma l'acido carbonico insieme, onde il residuo che ne rimarrà non sarà più che di calce caustica.

L'ossalato di calce, trattato a caldo con acido solforico concentrato, fornisce solfato di calce, ed un misto di volumi eguali d'acido carbonico ed ossido di carbonio

$$CaO,C^2O^3+SO^3=CaO,SO^3+CO+CO^2.$$

Calce ed acido nitrico. Nitrato di calce.
$CaO,AzO^5=1025.$

§. **572.** – La calce caustica si discioglie con grande facilità nell' acido nitrico, e si converte in nitrato di calce. Egualmente si discioglie nell'acido nitrico il carbonato di calce; l'acido carbonico trovasi discacciato, e la calce si converte in nitrato.

Questo sale si forma spontaneamente nelle grotte nitrifere, dalle pareti delle quali lo si estrae, siccome già dicemmo, per convertirlo in nitrato di potassa (§. 427). Nelle terre calcari delle nitriere artificiali abbonda questo sale; esso si rinviene in quantità ragguardevole nelle macerie delle vecchie abitazioni, e nelle efflorescenze, che si formano sui muri delle stalle, dei cessi ecc., le quali efflorescenze raccolte ed opportunamente lavorate si convertono in nitrato di potassa. Trovasi poi il nitrato di calce nelle acque dei pozzi specialmente nelle città molto popolate.

È un sale di sapore amaro pungente e freddo; si scioglie con grande facilità nell'acqua, cioè in 1|4 del suo peso d'acqua fredda, ed in minor proporzione d'acqua bollente. È difficile ottenerlo in cristalli, i quali hanno la forma di prismi esagonali; questi attraggono potentemente l'acqua dall'aria atmosferica, e si fanno liquidi. Scio-

gliesi facilmente nell'alcool anche anidro. La soluzione acquosa satura e bollente ha temperatura $=+151°$, e contiene per 100 parti d'acqua 362,8 parti di sale anidro.

In 100 parti il nitrato di calce anidro contiene

Calce	34,15
Acido nitrico . . .	65,85
	100,00

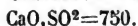
esso risulta pertanto da 1 eq. di calce $CaO=350$, e da 1 eq. d'acido nitrico $AzO^5=675$. La sua formola è perciò CaO,AzO^5. Cristallizzato esso tiene in combinazione 4 eq. d' acqua e si compone in 100 parti da

Nitrato di calce. . . .	69,49
Acqua.	30,51
	100,00

onde la formola dei cristalli è CaO,AzO^5+4HO.

Il nitrato di calce è facile a decomporsi per l'azione del calore; esso comincia a perdere l'acqua di cristallizzazione, quindi si risolve in ossigeno e prodotti nitrosi che si svolgono, ed in calce caustica anidra la quale rimane come residuo. Questo modo di decomposizione può tornar utile per la preparazione della calce anidra pura (*v.* §. 551).

Come sale deliquescente il nitrato di calce è la principal cagione per cui le pareti delle vecchie abitazioni si mostrano umide quando l'aria abbonda di vapore acquoso.

Calce ed acido solforoso. Solfito di calce.
$CaO,SO^2=750$.

§. **573**. — La calce idratata assorbe l'acido solforoso e si converte in solfito. Così preparato è questo sale una polvere bianca, solubile in 800 volte il suo peso d'acqua, solubile poi in minor quantità di

questo liquido medesimo che sia saturo d'acido solforoso, il quale lo muta in bisolfito ($CaO,2SO^2$).

La soluzione di solfito neutro di calce satura a caldo, fornisce cristalli sotto forma di prismi sottili esagonali; questi contengono acqua di cristallizzazione, cui perdono per l'azione di moderato calore.

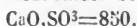
All'aria si altera il solfito di calce, si ossida, e si converte in solfato fissando in sè 1 eq. d'ossigeno. Si compone il solfito di calce in 100 parti da

Calce	46,67
Acido solforoso . . .	53,33
	100,00

ossia da 1 eq. di calce $CaO,=350$ e da 1 eq. d'acido solforoso $=400$.

Il solfito di calce si decompone dagli acidi con effervescenza per isvolgimento d'acido solforoso.

L'ossidabilità di questo sale, e dell'acido solforoso che esso fornisce quando si decompone dagli acidi, spiega il perchè esso si impieghi ad impedire o ad arrestare la fermentazione alcoolica dei liquidi saccariferi, quali sono il succo dei frutti, il mosto delle uve ecc.

Calce ed acido solforico. Solfato di calce.
$CaO,SO^3=850$.

§. 574. — La calce viva bagnata con acido solforico concentrato si scalda in guisa da farsi incandescente, e si converte in solfato di calce; portata a temperatura prossima al calore rosso, è pure capace la calce di combinarsi coll'acido solforico anidro che sovr'essa si conduca allo stato di vapore.

In queste reazioni 1 eq. di calce $CaO=350$ si combina con 1 eq. d'acido solforico $SO^3=500$, onde nasce il solfato di calce la cui formola è CaO,SO^3, e che si compone in 100 parti da

Calce	41,18
Acido solforico . . .	58,82
	100,00

Quando entro una soluzione alquanto concentrata di un sale di calce si versa una soluzione di solfato di potassa o di soda, si ottiene un precipitato voluminoso bianco, che osservato col microscopio si vede formato di un infinito numero di cristallini minuti. È questo il solfato di calce, il quale nel precipitarsi si è combinato con acqua, e trovasi perciò allo stato d'idrato.

La composizione in 100 parti di questo sale risulta da

Solfato di calce . . .	79,07
Acqua	20,93
	100,00

Dal che si deduce che in esso 1 eq. di solfato di calce, $CaO,SO^3=850$ sta combinato con 2 eq. d'acqua $2HO=225$, onde la sua formola CaO,SO^3+2HO.

§. **575.** — La natura ci presenta il solfato di calce nei due diversi stati che abbiamo menzionati, anidro cioè ed idratato.

É solfato di calce anidro quello che i mineralogi appellano *Karstenite* od anche *anidrite*, nome che indica appunto che esso non contiene acqua combinata. Questa sostanza per lo più di ragguardevole purezza e bianchezza si trova spesso là dove confinano i terreni di cristallizzazione coi terreni di sedimento. È frequentissima nelle nostre alpi, dove forma ammassi considerevoli.

È pure una varietà di anidrite il marmo di Bergamo o *bardiglio*, in cui il solfato di calce è misto con alquanta silice che gli dà durezza sufficiente perchè utilmente possa impiegarsi per far tavole, stipiti ed architravi di cammini ecc.

Più frequente è la varietà idratata del solfato di calce. Essa ora forma nei terreni più recenti strati alternanti colle argille o colle pietre calcari, ora costituisce a se solo considerevoli depositi, nei quali per lo più è mescolato con argille calcari. Ordinariamente esso è cristallizzato in tavole obliquangoli, le quali spesso si modificano in guisa da formare cristalli lenticolari; talvolta l'accozzamento di molti pic-

coli cristalli genera quella forma che i Francesi chiamano *ferro di lancia*; frequentemente esso è costituito da piccoli cristalli granosi, misti con alquanto carbonato di calce. Sempre poi il gesso idratato facilmente si riga coll'unghia, e si presta ad uno sfaldamento in lamelle sottilissime, nelle quali si riconosce la forma romboidale (1).

É pure solfato di calce idratato quello che è conosciuto in commercio sotto il nome di *alabastrite*, sostanza talvolta bianca, talaltra colorata in diverse guise da ossidi metallici, di poca durezza e facile perciò a lavorarsi ed incidersi; suscettibile di ricevere una discreta pulitura, ma facile a rigarsi. Trovasi specialmente questa sostanza a Volterra in Toscana, e la si lavora dagli scultori, i quali ne fanno vasi, e statuette, e sostegni di pendoli, ed altri simili oggetti di ornamento, nei quali senza dubbio facilmente la materia è vinta dal lavoro. V'ha una varietà di solfato di calce, fibrosa, formata cioè di piccoli e lunghi cristallini disposti parallelamente gli uni agli altri, e formanti una massa bastantemente dura perchè si possa lavorare e pulire: essa prende per queste meccaniche operazioni un'apparenza perlata, piacevole all'occhio. Se ne fanno collane, monili e simili oggetti, i quali hanno tuttavia il difetto di perdere del loro splendore per fregamento anche con corpi di non molta durezza.

§. **576.** — Il solfato di calce si scioglie assai bene nell'acqua, ma in proporzioni diverse secondo la temperatura, siccome si può scorgere dal quadro seguente: 100 parti d'acqua

sciolgono a	0°	0,205 di gesso anidro
	+ 5	0,219
	20	0,241
	35	0,254
	50	0,251
	70	0,244
	90	0,231
	100	0,217

Onde si vede che questo sale è quasi egualmente solubile a +50° ed

(1) In Piemonte abbondano assai di gesso i terreni terziarii dei quali si formano le colline del Monferrato. In queste s'incontrano grossi massi di tale sostanza, la quale si scava e si cuoce per uso dei costruttori. Generalmente esso è misto con alquanta argilla calcare.

a +100; che inoltre la sua massima solubilità è a +35. Una soluzione di gesso fatta a questa temperatura s'intorbida e depone solfato di calce, sia che si raffreddi, sia che si scaldi e si porti alla bollizione. La solubilità del solfato di calce è maggiore di quella della calce caustica; quindi si spiega come avvenga che l'addizione dell'acido solforico all'acqua di calce non vi cagioni verun precipitato.

Una soluzione di solfato di calce se si scalda fortemente in vaso chiuso, alla pressione perciò di parecchie atmosfere, depone una polvere granosa in cui il sale è in uno stato particolare d'idratazione, e la cui formola $2(CaO,SO^3)+HO$ indica che per 2 eq. di sale contiene 1 eq. solo d'acqua.

Il solfato di calce idratato, assoggettato a temperatura di +132°, perde tutta la sua acqua d'idratazione, e con essa la sua trasparenza e si converte in una massa friabile bianca che facilmente si sfascia in polvere. Questa è capace di nuovamente idratarsi purchè si ponga a contatto con acqua. Ridotto in polvere il gesso deacquificato col calore, e mescolato con acqua in quantità sufficiente per farne una poltiglia molle, dopo breve tempo dà segni manifesti di elevazione di temperatura, e s'indurisce. È questo il fatto che si presenta tuttodì nell'impiego del gesso nelle costruzioni; ed è questa la proprietà per cui tanto è pregevole il gesso, e tanto s'impiega nell'edificare le nostre abitazioni; nell'atto in cui il gesso si idrata, la sua massa si converte in un aggregato di cristallini; in questa mutazione esso aumenta considerevolmente di volume.

Il solfato di calce deidratato, o come dicesi volgarmente *cotto*, assorbe facilmente il vapore acquoso dall'aria: conservato per qualche tempo in luogo umido esso si idrata, e perde la proprietà di indurirsi.

La temperatura a cui il gesso cede l'acqua sua di cristallizzazione è di +132° incirca. Se però venga a soggiacere a temperatura più elevata, esso perde la proprietà sua più preziosa, quella di idratarsi in contatto dell'acqua; è questa la modificazione a cui spesso soggiace il gesso nelle fornaci, in quelle parti della carica, le quali troppo essendo vicine al combustibile vengono portate a temperatura più del bisogno elevata. A calore rosso si fonde il gesso e si solidifica per raffreddamento in una massa cristallina analoga all'anidrite.

Il solfato di calce, solubile quale è, non potrebbe utilmente adoperarsi nelle costruzioni in luoghi umidi, o giacenti sott'acqua: esso

si adopera con grande vantaggio nei luoghi asciutti ed aerati. Egualmente i getti, busti, statue, rilievi di gesso, non si potrebbero conservare in luoghi aperti nei quali essi soggiacessero alla pioggia, od anche solo alla nebbia densa di alcuni paesi.

La solubilità del solfato di calce nell'acqua ci spiega come questo sale s'incontri frequente nelle acque dei fiumi, dei torrenti e delle sorgenti. Le acque del mare contengono di questo sale, cui esse depongono nelle saline quando per evaporazione spontanea si concentrano prima che se ne separi il cloruro di sodio. Nelle saline nelle quali le acque di sorgenti salse si evaporano col mezzo degli edifizii di graduazione, si generano, sui fasci di spine sui quali cade in sottil filo l'acqua salsa, incrostazioni, che sono in gran parte di solfato di calce. La crosta delle caldaie a vapore contiene per lo più insieme al carbonato di calce anche solfato di calce.

Chiamansi acque *selenitose* (crude) quelle che tengono in soluzione una notevole quantità di solfato di calce (chiamato dagli antichi *selenite*). Queste hanno un sapore ingrato nauseoso, e sciolgono male il sapone, perciocchè generano coll'oleato o margarato di soda combinazioni insolubili degli acidi grassi colla calce. Una soluzione di sapone versata entro soluzione di solfato di calce vi cagiona immediatamente un precipitato bianco insolubile. Una tela imbevuta di sapone, immersa in un'acqua ricca di solfato di calce, si copre di questo sapone di calce insolubile che la rende sudicia.

Le acque finalmente selenitose quando contengono materie organiche putrescibili, conservate in luogo caldo, dopo breve tempo si fanno fetenti d'acido solfidrico: la ragione di questo fenomeno sta nel ridursi il solfato di calce in solfuro in virtù del fermentare delle sostanze organiche, e del decomporsi del solfuro pel contatto dell'acido carbonico atmosferico.

Il gesso sottoposto ad elevata temperatura in contatto delle materie riducenti (carbone, idrogeno, e gas idrocarbonati), si riduce in solfuro di calcio, incapace di far presa, ossia di indurirsi pel suo combinarsi con l'acqua: bagnato con questo liquido esso spande all'aria odori d'acido solfidrico per la decomposizione che vi produce l'acido carbonico atmosferico. La conversione del gesso in solfuro di calcio ha luogo soventi volte nelle fornaci, quando una lunga fiamma riducente, cioè ricca di carbonio e di idrogeno, involge i pezzi più

vicini al focolare, e ne sottrae l' ossigeno tanto dell' acido quanto della base.

Il solfato di calce è impiegato non solo dai costruttori, ma dagli scultori altresì e dai modellatori, per la sua proprietà d' indurirsi nella idratazione: esso si adopera poi nell'industria chimica a decomporre il carbonato d'ammoniaca affine di convertirlo in solfato. Di queste diverse applicazioni del solfato di calce, come delle diverse maniere di cuocerlo diremo in altre occasioni.

§. **577.** — Il gesso anidro trattato a temperatura di $+80^\circ$ a $+100^\circ$ con acido solforico concentrato, si converte in una massa granosa di bisolfato $CaO,2SO^3,HO$, la quale è sensibilmente solubile nell' acido concentrato, e che se ne precipita in gran parte quando vi si aggiunge acqua.

Calce ed acido ipocloroso. Ipoclorito di calce.
$CaO,ClO=893$.

§. **578.** — La calce idratata assorbe con molta facilità il gas cloro, e si converte in un miscuglio di cloruro di calcio e d'ipoclorito di calce. La reazione è identica a quella di cui abbiamo già detto parlando degli ipocloriti di potassa e di soda (§. 433 e 488); 2 eq. di cloro reagiscono sopra 2 eq. di calce, di cui 1 eq. si converte in cloruro di calcio, perdendo 1 eq. d'ossigeno, il quale si combina con 1 eq. di cloro che si converte per ciò in acido ipocloroso; il che risulta chiaramente dalla seguente formola

$$2CaO+2Cl=CaCl+CaO,ClO.$$

Dal che si deduce che 700 di calce ossia 2 eq. assorbono 886 di cloro ossia 2 eq., generando 893 d'ipoclorito di calce ossia 1 eq., e 693 di cloruro di calcio ossia 1 eq.

Nei laboratorii si prepara facilmente l'ipoclorito di calce conducendo una corrente di gas cloro entro un latte di calce. Si può altresì preparare questo sale conducendo gas cloro in fondo ad un cilindro di vetro che si riempisce di calce idratata in polvere.

Alcune precauzioni debbono seguirsi in questa preparazione. Primieramente è mestieri che il cloro non sia mai eccedente, ma sia per

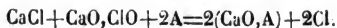
l'incontro predominante la calce: la ragione sta in ciò che quando sovrabbondi il cloro e reagisca sull'ipoclorito di calce di già formato, lo decompone in guisa che ne risulta clorato di calce, sale il quale non ha più le proprietà e le applicazioni dell'ipoclorito. In secondo luogo è mestieri che il cloro si conduca freddo in contatto della calce idratata, e questa si mantenga fredda per quanto è possibile, od almeno a temperatura che non superi i $+40^{\circ}$ o $+50^{\circ}$. La ragione di questo precetto sta nella facilità con cui l'ipoclorito di calce si decompone convertendosi in cloruro e clorato, siccome diremo tra poco. Perchè la temperatura della calce non si elevi di molto, giova che essa sia disposta in sottil strato sopra corpi buoni conduttori del calore, e che inoltre il gas cloro non vi giunga con troppa rapidità.

Il prodotto che si ottiene col mezzo di una corrente di gas cloro condotta sulla calce idratata, è un misto di cloruro di calcio, d'ipoclorito di calce e di calce in eccedenza. Quest'ultima come poco solubile si può separare dai due primi composti trattando il prodotto greggio con acqua. La soluzione contiene cloruro di calcio ed ipoclorito di calce ad un tempo.

§. **579.**—L'ipoclorito di calce, ha odore e sapore analogo a quello del cloro o meglio dell'acido ipocloroso. Abbandonato in vaso aperto attrae lentamente acido carbonico ed esala cloro. È questo un fenomeno che vuol essere attribuito ad una decomposizione tanto dell' ipoclorito quanto del cloruro che insieme si trovano uniti. L'acido carbonico decompone l'ipoclorito, e ne pone in libertà l'acido ipocloroso, il quale trovandosi in reazione col cloruro di calcio cede a questo il suo ossigeno, che genera calce, scacciando il cloro del cloruro: la quale reazione si esprime dalla seguente formola

$$CaCl + CaO,ClO + 2CO^2 = 2CaO,CO^2 + 2Cl.$$

Dal che si scorge che per l'azione continuata dell' acido carbonico l'ipoclorito di calce ed il cloruro si trovano per intero convertiti in carbonato di calce. In egual modo si comporta la soluzione d'ipoclorito di calce quando le si aggiunge un acido: ottiensi in tal caso un sale a base di calce, e per ogni equivalente d'ipoclorito si ricavano 2 eq. di cloro

$$CaCl + CaO,ClO + 2A = 2(CaO,A) + 2Cl.$$

Una soluzione concentrata di ipoclorito di calce, portata alla bollizione, si decompone, svolge ossigeno, e si converte in un miscuglio di cloruro di calcio e di clorato di calce.

Egualmente si modifica l'ipoclorito di calce in polvere, quale esce dalle officine, quando soggiace a troppa elevazione di temperatura. Ond'è che questo preparato non bene si conserva che in luoghi freschi.

La qualità essenziale dell'ipoclorito di calce, per la quale esso è divenuto un importante prodotto commerciale, quella si è, che esso ha in comune colle soluzioni di cloro, e degli altri ipocloriti alcalini, di distruggere i colori vegetali.

In una soluzione d'ipoclorito di calce si instilli soluzione d'indaco, o tintura di campece, od altra tintura ottenuta con materia vegetale colorante, e vedrassi distruggersene prontamente il colore.

A chi pon mente alla composizione dell'acido ipocloroso ed alla facile sua decomposizione apparirà chiara la ragione del decoloramento. Infatti l'acido ipocloroso è composto di cloro e d'ossigeno ; (ClO) il primo per la sua affinità per l'idrogeno decompone le materie coloranti, sia che tolga questo elemento alle materie stesse e ne distrugga la molecola, sia che togliendo l'idrogeno all'acqua, determini la fissazione dell'ossigeno sulla molecola della materia organica. In ambidue i casi opera il cloro come scolorante. L'ossigeno poi, nell' atto in cui si estrica da una combinazione possiede bene spesso la proprietà di operare l'ossidazione; testimonio ne sia l'acqua ossigenata. L'instabilità delle combinazioni dell'acido ipocloroso e la facilità con cui questo si separa dalle basi, e si risolve nei suoi componenti, spiegano bastantemente l'azione decolorante dell'ipoclorito di cui discorriamo. Sempre poi come residuo dello scoloramento delle sostanze organiche vegetali per mezzo dell' ipoclorito di calce, si conseguisce cloruro di calcio.

La proprietà scolorante scompare nell'ipoclorito di calce il quale abbia provata l'azione di temperatura bastantemente elevata, perciocchè nè il cloruro di calcio, nè il clorato di calce non esercitano azione scomponente sulle materie organiche.

L'ipoclorito di calce opera a modo del cloro sopra alcuni corpi ossigenati, che esso fa passare a grado superiore di ossidazione. Una soluzione di un sale a base di protossido di ferro, passa immediatamente ad essere soluzione di sale a base di sesquiossido di ferro

quando vi si aggiunga una bastevole quantità d'ipoclorito di calce: l'acido arsenioso in contatto con questo sale passa immediatamente allo stato d'acido arsenico. Su questo fatto si fonda il saggio commerciale dell'ipoclorito di calce, ossia la determinazione del suo titolo.

La soluzione d'ipoclorito di calce opera, come una soluzione di cloro, sull'acido solfidrico, sul solfidrato d'ammoniaca, sui prodotti in genere della fermentazione putrida, onde essa deve annoverarsi tra i preparati disinfettanti i più energici, ed a tal uopo si adopera di fatto negli spedali per lavare le biancherie, nei lazzaretti per disinfettare gli abiti e gli arredi che servirono ad individui infetti di morbo contagioso ecc. Usasi puranche l'ipoclorito di calce negli anfiteatri anatomici per togliere il fetore ai cadaveri ecc.

Ma le arti chimiche nelle quali si consuma maggiore quantità d'ipoclorito di calce, sono l'imbiancamento delle tele di lino, di canapa o di cotone, e la fabbricazione della carta, delle quali diremo a suo tempo.

§. **580.** — L'ipoclorito di calce può essere più o meno bene preparato, e perciò più o meno saturo di cloro: oltre a ciò può questo prodotto alterarsi in modo che la sua forza decolorante venga diminuita d'assai: e poichè il valore di questo preparato è dipendente dall'azione più o meno energica che esso esercita sulle materie coloranti, così giova poter determinare l'intensità dell'azione che esso può esercitare, affine di conoscerne il valore.

Il saggio clorometrico dell'ipoclorito di calce può eseguirsi in diversi modi, siccome in diversi modi si determina il valore di una soluzione di cloro nell'acqua (§. 265 e seg.). Più generalmente usato è tuttavia il saggio col mezzo dell'acido arsenioso; perciò presa una quantità determinata d'ipoclorito di calce (10 gr.) e diluitala in poca acqua distillata, vi si aggiunge tant'acqua che basti ad ottenere un volume di 1 litro. D'altra parte si misurano esattamente 10 centim. cubici di soluzione normale d'acido arsenioso, preparata cioè in guisa che l'acido arsenioso che essa contiene in 1 c. c. sia convertito esattamente in acido arsenico da 1 c. c. di soluzione titolata di cloro, la quale contenga cioè un volume di cloro pari al suo. Misurato esattamente il volume di 10 c. c. della soluzione arseniosa la si introduce in un bicchiere e vi si aggiungono alcune gocce di tintura d'indaco: poi si riempie della soluzione d'ipoclorito di calce una bomboletta, detta *clorometro,* analoga a quella che abbiamo già descritta altra volta

(§. 391), la quale è capace di 20 c. c. ed è divisa in 200 divisioni, delle quali perciò ciascuna equivale ad 1|10 di cent. cubico. Ciò fatto si versa il liquido (soluzione d'ipoclorito) a poco a poco nel bicchiere in cui si contengono i 10 c. c. di soluzione d'acido arsenioso colorati coll'indaco, e tanto se ne versa finchè la tinta azzurra scompaia interamente. A questo punto si osserva sulla bomboletta quanto di liquido siasi impiegato ad ottenere il decoloramento, e dal volume osservato si argomenta del titolo dell'ipoclorito ossia della quantità di cloro che esso contiene. Se per conseguire una compiuta decolorazione s'impiegarono 10 c. c. di soluzione d'ipoclorito, si argomenterà che in questa si contiene un volume pari al suo di cloro, ossia che decomponendosi in contatto di una sostanza colorata vegetale, può produrre il medesimo effetto che una soluzione normale di cloro. Se invece di 10 c. c. di soluzione d'ipoclorito s'impiegarono 20 c. c. per ottenere il decoloramento, si dovrà conchiudere che quella soluzione contiene un volume di cloro metà del suo. Se per l'incontro a vece di 10 c. c. non se ne dovettero impiegare che 5, sarà segno che quella soluzione d'ipoclorito di calce conteneva cloro in quantità corrispondente ad un doppio volume di soluzione normale di cloro ecc. In una parola, il potere decolorante della soluzione sarà in ragione inversa del volume che se ne richiede per decolorare il volume costante di 10 c. c. di soluzione d'acido arsenioso.

Dalla conoscenza del volume di cloro rinvenuto in una soluzione d'ipoclorito preparato nel modo anzi descritto, si può salire a stabilire il titolo dell'ipoclorito, ossia il volume di gas cloro che è rappresentato da 1 chilog. d'ipoclorito. Supponiamo infatti che 10 gr. di ipoclorito abbiano data una soluzione che decolori esattamente un volume pari al suo di soluzione normale d'acido arsenioso, se ne conchiuderà che in quei 10 gr. si conteneva 1 litro di cloro, e poichè un chilog. è $=10$ gr. $\times 100$, così si conchiuderà che in 1 chilog. di quell'ipoclorito si contengono 100 litri di cloro. Un ipoclorito che dia questo risultamento dicesi avere il titolo di 100. Se invece si abbia un ipoclorito di cui 10 gr. forniscano una soluzione della quale solo si debbano impiegare 5 c. c. per decolorare 10 c. c. di soluzione arseniosa, se ne argomenterà che nei 5 gr. si contenevano 10 c. c. di cloro, e poichè un chilog. o 1000 gr. è eguale a 50×200, così si argomenterà che un chilog. di quell'ipoclorito contiene 200 litri di cloro: il suo titolo è adunque $=200$.

Di qui si comprende come con un calcolo semplicissimo di proporzione inversa si giunga a determinare il titolo dell'ipoclorito esplorato. Tuttavia volendo rendere per quanto è possibile al manifattore semplice e comodo l'uso del clorometro, poniamo qui la tavola che lo stesso Gay Lussac compilò, nella quale stanno di fronte il grado segnato dal clorometro e la quantità di cloro in volume (in litri) contenuta in 1 chilog d'ipoclorito.

TAVOLA *per riconoscere il titolo clorometrico di un ipoclorito di calce.*

Soluzione d'ipoclorito. Gradi.	Quantità di cloro in volume.	Soluzione d'ipoclorito. Gradi.	Quantità di cloro in volume.	Soluzione d'ipoclorito. Gradi.	Quantità di cloro in volume.
10	1000	43	233	76	131
11	909	44	227	77	130
12	833	45	222	78	128
13	769	46	217	79	127
14	714	47	213	80	125
15	667	48	208	81	123
16	625	49	204	82	122
17	588	50	200	83	120
18	555	51	196	84	119
19	526	52	192	85	118
20	500	53	189	86	116
21	476	54	185	87	115
22	454	55	182	88	114
23	435	56	179	89	112
24	417	57	175	90	111
25	400	58	172	91	110
26	385	59	169	92	109
27	370	60	167	93	107
28	357	61	164	94	106
29	345	62	161	95	105
30	333	63	159	96	104
31	323	64	156	97	103
32	312	65	154	98	102
33	303	66	151	99	101
34	294	67	149	100	100
35	286	68	147	101	99
36	278	69	145	102	98
37	271	70	143	103	97,1
38	263	71	141	104	96,1
39	256	72	139	105	95,2
40	250	73	137	106	94,3
41	244	74	135	107	93,4
42	238	75	133	108	92,6

Soluzione d'ipoclorito. Gradi.	Quantità di cloro in volume.	Soluzione d'ipoclorito. Gradi.	Quantità di cloro in volume.	Soluzione d'ipoclorito. Gradi.	Quantità di cloro in volume.
109	91,7	157	63,7	205	48,8
110	90,9	158	63,3	206	48,5
111	90,1	159	62,9	207	48,3
112	89,3	160	62,5	208	48,1
113	88,5	161	62,1	209	47,8
114	87,7	162	61,7	210	47,6
115	86,9	163	61,4	211	47,4
116	86,2	164	61,0	212	47,1
117	85,5	165	60,6	213	46,9
118	84,7	166	60,2	214	46,7
119	84,0	167	59,9	215	46,5
120	83,3	168	59,5	216	46,3
121	82,6	169	59,1	217	46,1
122	82,0	170	58,8	218	45,9
123	81,3	171	58,5	219	45,7
124	80,6	172	58,1	220	45,5
125	80,0	173	57,8	221	45,2
126	79,4	174	57,5	222	45,0
127	78,7	175	57,1	223	44,8
128	78,1	176	56,8	224	44,6
129	77,5	177	56,5	225	44,4
130	76,9	178	56,2	226	44,2
131	76,3	179	55,9	227	44,0
132	75,7	180	55,5	228	43,8
133	75,2	181	55,3	229	43,6
134	74,6	182	54,9	230	43,5
135	74,1	183	54,6	231	43,3
136	73,5	184	54,3	232	43,1
137	73,0	185	54,1	233	42,9
138	72,5	186	53,8	234	42,7
139	71,9	187	53,5	235	42,5
140	71,4	188	53,2	236	42,4
141	70,9	189	52,9	237	42,2
142	70,4	190	52,6	238	42,0
143	69,9	191	52,4	239	41,8
144	69,4	192	52,1	240	41,7
145	69,0	193	51,8	241	41,5
146	68,5	194	51,5	242	41,3
147	68.0	195	51,3	243	41,1
148	67,6	196	51,0	244	41,0
149	67,1	197	50,8	245	40,8
150	66,7	198	50,5	246	40,6
151	66,2	199	50,3	247	40,5
152	65,8	200	50,0	248	40,3
153	65,4	201	49,7	249	40,2
154	64,9	202	49,5	250	40,0
155	64,5	203	49,3		
156	64,1	204	49,0		

Perchè questo saggio riesca preciso è mestieri osservare alcune precauzioni delle quali gioverà far cenno.

1° Trattandosi di un saggio commerciale d'una quantità ragguardevole d'ipoclorito, fa mestieri operare sopra una presa del medesimo che possa darne colle sue indicazioni il valore medio: perciò si farà la presa riunendo insieme quantità pressochè eguali di prodotto tolte in diversi punti della massa totale.

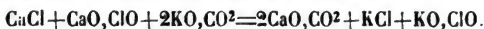
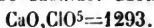
2° Sarà mestieri procurarne la soluzione quanto più si può intera perchè l'acqua ne prenda tutta la parte solubile.

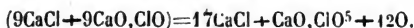
3° Nel versare l'ipoclorito entro la soluzione d'acido arsenioso è mestieri por mente al punto in cui la tinta azzurra dell'indaco comincia ad indebolirsi; da quel momento la soluzione vuole essere versata con grande lentezza e solo a gocce, perchè non si ecceda la misura e si colga il punto preciso dello scomparire della tinta. Ordinariamente il primo saggio non riesce esatto, ma dà indicazioni di un titolo troppo elevato, le quali tuttavia guidano a cogliere nel segno in un secondo saggio od in un terzo. Ottenuto il titolo approssimativo dal primo sperimento, si procede ad un secondo, versando rapidamente nel liquido arsenioso la soluzione decolorante fino a qualche centimetro di distanza dal punto a cui si ottenne la decolorazione nel saggio precedente; da quel punto si versa la soluzione solo a gocce a gocce, ed agitando il bicchiere in cui si fa l'operazione ad ogni addizione di una goccia, finchè la decolorazione apparisca.

4° Poichè l'indaco aggiunto alla soluzione d'acido arsenioso esige alcune gocce d'ipoclorito, così converrà ad ogni saggio sottrarre quel numero di gocce che s'impiegarono in più e togliere la frazione corrispondente dal titolo indicato nel primo saggio. Oltre a ciò gioverà, nel fare il secondo o terzo saggio colla scorta del primo eseguito a modo di esplorazione, non colorire coll'indaco la soluzione arseniosa che quando già vi si aggiunse la maggior parte della soluzione d'ipoclorito, e non è lontano il punto della compiuta ossidazione dell'acido arsenioso: così la decolorazione riesce più istantanea, e più facilmente si afferra il punto in cui essa si produce.

§. **581.** — Le cose dette fin qui ci hanno fatto bastantemente conoscere la natura la genesi, e le proprietà dell'ipoclorito di calce. In altra occasione diremo degli apparecchi coi quali si prepara questo prodotto nelle grandi officine.

§. 582. — Col mezzo dell'ipoclorito di calce si possono facilmente preparare gli ipocloriti solubili di potassa, di soda ecc. Basta infatti versare entro la soluzione di questo sale una soluzione di carbonato di potassa o di soda perchè tutta la calce si trovi precipitata in carbonato. L'acido ipocloroso combinatosi colla potassa o colla soda genera l'ipoclorito di questa o di quella base. Se non che non potendosi avere la soluzione d'ipoclorito di calce senza soluzione altresì di cloruro di calcio, necessariamente la soluzione d'ipoclorito di soda o di potassa contiene cloruro di sodio o di potassio

$$CaCl+CaO,ClO+2KO,CO^2=2CaO,CO^2+KCl+KO,ClO.$$

Calce ed acido clorico. Clorato di calce.
$CaO,ClO^5=1293.$

§. 583. — Accenniamo a questo sale, perciocchè si forma nella fabbricazione dell'ipoclorito di calce ogni qual volta, generatosi questo sale, si continua ancora la reazione del cloro sulla calce idratata; o quando l'ipoclorito di calce si decompone per elevazione di temperatura. Sotto l'azione del calore l'ipoclorito di calce fornisce gas ossigeno, mescolato talvolta con gas cloro, e si converte compiutamente in un miscuglio di cloruro di calcio, e clorato di calce. La qual reazione si può esprimere colla seguente equazione:

$$(9CaCl+9CaO,ClO)=17CaCl+CaO,ClO^5+12O.$$

Risulta questo sale in 100 parti da

Calce	27,07
Acido clorico . . .	72,93
	100,00

in esso 1 eq. di calce $CaO=350$, è saturato da 1 eq. d'acido clorico $ClO^5=943$.

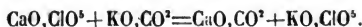
È un sale grandemente solubile nell'acqua, cristallizza con molta difficoltà, ed esposto all'aria si mostra deliquescente. Cristallizzando prende la forma di prismi romboidali. Esso contiene allora 2 eq. di

acqua di cristallizzazione, e si compone in 100 parti da

Clorato di calce. . .	85,18
Acqua	14,82
	100,00

Un moderato calore può scacciarne l'acqua e convertirlo in sale anidro. Questo sale è pure assai solubile nell'alcool.

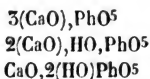
Il clorato di calce può facilmente convertirsi in clorato di potassa per doppia decomposizione. Basta a tal fine aggiungere alla sua soluzione carbonato di potassa finchè più non si ottenga precipitazione di carbonato di calce. La decomposizione si esprime dalla seguente formola

$$CaO,ClO^5+KO,CO^2=CaO,CO^2+KO,ClO^5.$$

In tal guisa si può trarre partito utile dell'ipoclorito di calce alterato per elevazione di temperatura, e convertito come dicemmo in un misto di calce, cloruro di calcio e clorato di calce. Per ciò si tratta con acqua fredda l'ipoclorito alterato: l'acqua scioglie specialmente il clorato di calce che è assai solubile, e lascia un residuo di cloruro di calcio reso poco solubile dalla presenza della calce caustica (ossicloruro di calcio). La soluzione di clorato di calce si porta alla bollizione, quindi vi si aggiunge soluzione bollente di carbonato di potassa, finchè più non si generi precipitato di carbonato di calce. Si filtra il liquido, quindi si abbandona al raffreddamento: il clorato di potassa cristallizza ben tosto: le acque madri concentrate forniscono nuovi cristalli: il prodotto si purifica per nuova cristallizzazione. (*Vedi* §. 438).

Calce ed acido fosforico.

§. **584.** — La calce si combina in tre proporzioni distinte coll'acido fosforico, onde risultano tre fosfati, i quali nella loro composizione corrispondono all' acido fosforico triidratato, od acido fosforico ordinario. In essi tutti 1 eq. d'acido fosforico è saturato

da 3 eq. di base, la quale può essere sostituita equivalente ad equivalente da acqua di combinazione. La formola dell'acido fosforico ordinario essendo $3HO,PhO^5$, i fosfati di calce si rappresentano dalle seguenti formole:

$$3(CaO),PhO^5$$
$$2(CaO),HO,PhO^5$$
$$CaO,2(HO)PhO^5$$

Il primo è quello che trovasi nelle ossa calcinate, e di cui ci tocca occuparci particolarmente.

Fosfato basico di calce. $3(CaO),PhO^5=1950$·

§. **585**. — Trovasi questo fosfato nel regno minerale, nella specie che chiamasi *apatite*; la quale tuttavia contiene contemporaneamente ed in combinazione il fluoruro di calcio ed il cloruro di calcio.

Maggiormente abbonda questo fosfato di calce nel regno animale: esso in fatti costituisce i 4|5 della materia terrosa delle ossa che è cagione della loro durezza; esso è pure la materia componente precipua dei denti degli animali, delle zanne degli elefanti (avorio).

Quandò si bruciano le ossa degli animali, finchè ogni traccia di materia organica ne sia scomparsa, si conseguisce una sostanza bianca, spugnosa, leggera, la quale conserva la forma non solo delle ossa bruciate, ma la tessitura altresì loro propria; la materia così ottenuta e priva di coerenza, facilmente si riduce in polvere, è bianca, insipida, e si compone di 4|5 circa di fosfato di calce ed 1|5 di carbonato della base medesima (1).

Questo fosfato si può ottenere per via di doppia decomposizione versando entro una soluzione di un sale di calce (cloruro di calcio), una soluzione di un fosfato alcalino a cui siasi aggiunta alquanta

(1) Nelle ossa oltre al fosfato ed al carbonato di calce, si trovano ancora altri sali in piccola proporzione come fosfato di magnesia, cloruri di sodio e potassia solfati: alquanta silice ecc.

ammoniaca. Il precipitato che si ottiene per questo modo è trasparente, gelatinoso; colle lavature esso diventa bianco, opaco, e col mezzo dell'essiccazione prende l'aspetto terroso del fosfato delle ossa. In tale stato esso contiene 2 eq. d'acqua.

Il fosfato di calce di cui discorriamo, è insipido, insolubile nell'acqua, si scioglie facilmente negli acidi nitrico, cloridrico, acetico, e fosforico: quest'ultimo forma con esso un solfato meno ricco di base, di cui diremo tra poco. A temperatura elevata, si fonde in una massa semidiafana, simile nell'aspetto alla porcellana.

La composizione di questo sale risulta in 100 parti da:

Calce	53,85
Acido fosforico . .	46,15
	100,00

dal che si conchiude che in esso 3 eq. di calce $3CaO=1050$, sono saturati da 1 eq. d'acido fosforico $PhO^5=900$. Onde la sua formola $3(CaO)PhO^5$.

§. **586**. — Quando si tratta il fosfato di calce precedentemente descritto (fosfato di calce basico) con acido solforico in quantità conveniente (3 parti di fosfato di calce, ossia ossa calcinate, e 2 parti d'acido solforico concentrato, allungato con 24 parti di acqua), si ottiene la decomposizione parziale del fosfato, da cui l'acido solforico sottrae 2|3 della base, formando solfato di calce insolubile; resta nel liquido tutto l'acido fosforico del fosfato, unito con 1|3 della calce, onde risulta un sale sommamente solubile che prende il nome di *fosfato acido di calce*, e la cui composizione si esprime dalla formola CaO,PhO^5 Per una medesima quantità di calce questo fosfato contiene pertanto una proporzione d'acido fosforico triplo, di quella che è contenuta nel fosfato delle ossa. Esso si compone pertanto in 100 parti da:

Calce . . . : . . .	28,00
Acido fosforico . . .	72,00
	100,00

Questo sale può ottenersi cristallizzato in pagliuole o lamelle; ma esso attrae potentemente l'umido atmosferico, e diventa vischioso

e tenace. Egualmente lo si ottiene in soluzione concentrata e di consistenza sciropposa, quando la sua soluzione si evapora convenientemente. Tale, è l'operazione che si eseguisce in grande nelle officine, nelle quali si prepara il fosforo evaporando la soluzione del sale fino a consistenza di miele, per mescerla poi con sufficiente quantità di carbone, ed ottenere così la materia, che distillata fornisce fosforo. Infatti questo sale, unito con carbone si decompone: 2|3 del suo acido fosforico cedono il loro ossigeno al carbone e si convertono in fosforo: 1|3 dell'acido rimane unito colla calce allo stato di fosfato.

§. **587.** — Si conosce un altro fosfato di calce che si ottiene versando lentamente una soluzione di fosfato di soda cristallizzato

$$2(NaO),HO,PhO^5$$

in una soluzione di un sale di calce (cloruro, nitrato) neutro. Il precipitato che si ottiene ha una composizione corrispondente a quella del fosfato di soda impiegato, e non contiene che 2 eq. di calce per 1 eq. d'acido fosforico.

Il precipitato ottenuto in tal guisa è una polvere bianca cristallina, la quale contiene 4 eq. d'acqua combinata, onde la sua formola sarebbe $2(CaO),HO,PhO^5+4HO$.

È un sale facilmente solubile negli acidi, compreso l'acido carbonico. Esso si trova sciolto in alcune acque minerali.

§. **588.** — Il fosfato di calce delle ossa ridotte in polvere sottilissima (ceneri delle ossa) si adopera dai metallieri come mezzo meccanico per pulire l'ottone. Ordinariamente si strofina la superficie del metallo da pulire con una spazzolina, su cui si sparse polvere d'ossa sottilissima ed asciutta: così usano gli oriuolai per nettare e pulire le ruote delicate degli orologi e dei pendoli. Taluno adopera pure la cenere d'ossa per preparare polveri dentifricie.

Servono le ceneri d'ossa a preparare quei recipienti, nei quali si opera per via secca la separazione dell'argento e dell'oro dai diversi metalli che spesso li accompagnano, e che chiamansi *coppelle*. Diremo a suo tempo come queste si preparino, ed in qual modo si adoprino.

Finalmente per la sua fusibilità s'impiega il fosfato di calce nella fabbricazione del vetro opaco, delle porcellane ecc.

Calce ed acido borico.

§. **589.**—Si ottiene facilmente borato di calce precipitando un sale solubile di calce con un borato solubile. Quando si scalda a temperatura elevata un miscuglio di borato di soda ($NaO,2BO^3$) con calce caustica o con carbonato di calce, si ottiene una massa fusa omogenea, la quale però non prende perfetta trasparenza, ma si mostra solo semidiafana, ed ha aspetto lattiginoso.

Calce ed acido silicico.

§. **590.**—Si può combinare per via secca la calce coll'acido silicico in proporzioni diverse, sottoponendo a temperature elevate misti convenientemente preparati di silice ridotta in polvere, e di calce caustica, o di carbonato di calce. In questo secondo caso la combinazione succede con isvolgimento d'acido carbonico.

La natura ci presenta un silicato di calce cristallizzato, che i mineralogi chiamarono *Wollastonite* o *Tafelspath*; bianco, trasparente, fusibile al cannello in un vetro semi-trasparente; questo minerale trattato con acido cloridrico, si converte in clorurò di calcio, ed in silice gelatinosa. È questa una combinazione di 3 eq. di calce e 2 eq. d'acido silicico, e si compone in 100 parti da

Calce	48,07
Acido silicico . . .	51,93
	100,00

La sua formola è $3CaO,2SiO^3$.

Un silicato di composizione somigliante alla wollastonite si forma talvolta negli alti forni fusorii nei quali si lavora il ferro. Si può ottenere il silicato medesimo fondendo in un crogiuolo un misto di calce ed acido silicico nelle proporzioni sovraindicate: se non che la fusione richiede una temperatura elevatissima.

Più fusibile è una mescolanza di calce e silice nel rapporto dei loro equivalenti, cioè di 350 di calce e 567 d'acido silicico. A temperatura molto elevata esso si converte in una massa scorificata, bianca, pellucida, simile alla porcellana, e di durezza maggiore di quella del vetro. La formola di questo silicato è CaO,SiO^3, corrispondente alla seguente composizione in 100 parti

Calce	38,14
Acido silicico . . .	61,86
	100,00

Meno facilmente si fonde in miscuglio di 3 eq. di silice e 4 eq. di calce. Malgrado un fuoco intensissimo, esso non prende la liquidità, e difficilmente si riunisce in una massa omogenea.

Si genera silicato di calce simile alla wollastonite quando si pone silice gelatinosa entro acqua di calce; il silicato che così si ottiene è polveroso. Se ad una soluzione di un silicato alcalino si aggiunge una soluzione di un sale solubile di calce (cloruro di calcio, nitrato di calce ecc.), si ottiene pure un precipitato di silicato di calce insolubile.

Le sperienze di Kuhlmann hanno dimostrato che il carbonato di calce, il solfato di calce, il fosfato stesso di calce si convertono in silicato quando si trovano in contatto continuato con silicato di soda o di potassa.

Perchè la reazione abbia luogo per via umida tra la calce e la silice è mestieri che questa si trovi libera o combinata, in quella modificazione la quale la rende solubile negli acidi (§. 331); molti silicati naturali nei quali la silice si rinviene nello stato sopra menzionato, venendo in contatto colla calce idratata e diluita con acqua, cedono a questa una parte della loro silice, onde si genera silicato di calce: egli è a questo modo che le pozzolane formano colla calce idratata una malta, la quale in breve tempo s'indurisce quando si trova sommersa nell'acqua.

Le argille (silicati di allumina) sottoposte a conveniente torrefazione, ed impastate con calce idratata, danno a questa la proprietà di indurirsi e far presa entro l'acqua, perciocchè cedono una parte della loro silice alla calce.

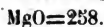
I silicati di calce sono tutti insolubili nell'acqua: preparati per via umida si disciolgono negli acidi potenti, nei quali sono solubili tanto la calce quanto la silice della modificazione solubile.

§. **591.** — Il silicato di calce, o per dir meglio, i diversi silicati di calce, si rendono molto più fusibili, quando sono uniti con altri silicati (di potassa, di soda, d'ossido di piombo ecc.). Quindi la calce è uno dei componenti di diverse specie di vetri quali sono il vetro di Boemia, il vetro da bottiglie, il vetro da specchi ecc. È tuttavia da notarsi che mentre il silicato di calce agevola la fusione d'altri silicati nella fabbricazione del vetro, vuolsi tuttavia che se ne moderi prudentemente la proporzione: un eccesso di calce fa sì che il vetro, limpido mentre è fuso, riesca poi lattiginoso ed opaco pel raffreddamento, per calce che si isola e si separa dagli altri componenti.

Da quanto abbiam detto si comprende come la calce possa servire di fondente dei minerali contenenti una matrice silicea, e come la silice sia adoperata a sua volta come fondente dei minerali a matrice calcare. Si comprende pure come la calce si adoperi nella fabbricazione di quelle stoviglie, ed in generale di quegli oggetti di terra cotta che vogliono essere semi-vetrificati; e finalmente si comprende perchè i mattoni fabbricati con argille calcari, facilmente si coprono di uno strato lucente vetroso quando soggiaciono nella fornace a troppo forte calore, e talvolta si deformino e si uniscano insieme in una massa vetrificata.

Magnesio. Mg=158.

§. **592.** — È questo metallo il radicale della magnesia, e questa è la sola ragione per cui qui ne facciam cenno, senza arrestarci a descriverne la preparazione e le proprietà. Esso non potè finora prepararsi che in piccole quantità, e perciò non prestò nessun servigio alle arti chimiche.

MAGNESIO ED OSSIGENO. OSSIDO DI MAGNESIO O MAGNESIA.
$MgO=258$.

§. **593.** — Il magnesio si combina in una sola proporzione coll'ossigeno: il composto che ne risulta chiamasi *magnesia*, o *terra amara* (1).

Quest'ossido metallico è assai abbondante in natura, meno assai tuttavia che la calce. Il regno minerale presenta la magnesia in diversi stati, in combinazione cioè coll'acqua, cogli acidi solforico, carbonico, fosforico, borico, nitrico, silicico; le acque del mare, le sorgenti salse, le ceneri delle piante marittime forniscono cloruro e bromuro di magnesio. La magnesia è una delle terre che più frequente s'incontra nei terreni coltivabili, e si assimila essa pure dalle piante, ond'essa si rinviene pur anche nelle ceneri dei vegetali terrestri; e poichè le piante servono d'alimento agli animali, così non fa meraviglia che la magnesia faccia parte dell'organismo di questi ultimi, e si trovi nei loro tessuti e negli umori loro, specialmente nelle orine, ed in alcuni prodotti morbosi, quali sono le concrezioni terrose ed i calcoli vescicali.

§. **594.** — A preparare la magnesia pura si adopera il carbonato di magnesia (si vedrà più oltre come questo sale si ottenga) il quale si pone in un crogiuolo di terra refrattaria che si colloca in un forno, in cui si scalda fortemente finchè tutto l'acido carbonico ne sia discacciato. Si riconosce che l'operazione è giunta al suo termine prendendo alquanto della materia calcinata, diluendolo con poca acqua, ed aggiungendovi quindi alcune gocciole d'acido cloridrico o d'acido nitrico; la magnesia pura deve disciogliersi compiutamente, senza pur indizio di effervescenza.

§. **595.** — La magnesia pura è una sostanza polverosa, bianca, insipida, di peso specifico $= 2,3$; infusibile ai più forti calori dei nostri forni, e solo fusibile al calore del cannello a gas idrogeno ed ossigeno.

(1) Il nome di *terra amara* deriva dal sapore amaro di tutti i sali solubili che quest'ossido forma combinandosi cogli acidi. Dai chimici tedeschi essa prende il nome di *terra del Talco* (*Talkerde*), poichè è la base precipua della specie mineralogica che chiamasi *Talco*.

In questo stato essa si compone in 100 parti da

Magnesio.	61,24
Ossigeno	38,76
	100,00

Dalla quale composizione dedurremo che nella magnesia si trova 1 eq. di ossigeno = 100 in combinazione con 158 di magnesio, ossia con 1 eq. di questo metallo. La formola adunque della magnesia sarà MgO, corrispondente ad un peso di quest'ossido = 258.

La magnesia abbandonata a sè in contatto dell'aria, assorbe contemporaneamente vapore acquoso ed acido carbonico, e si converte in un misto di carbonato e di idrato: è pochissimo solubile nell'acqua, la quale a freddo ne scioglie $\frac{1}{5150}$ del suo peso, ed a caldo solo $\frac{1}{36000}$. L'acqua che tiene magnesia in soluzione ha una reazione debolmente alcalina; essa s' intorbida quando si porta alla bollizione. La magnesia non dà segno sensibile di elevazione di temperatura quando si bagna con acqua, tuttochè si converta lentamente in idrato, MgO,HO, il quale contiene per 1 eq. di magnesia, 1 eq. d'acqua, ed in 100 parti si compone da

Magnesia	69,63
Acqua	30,37
	100,00

Questo idrato, che trovasi pure in natura ora libero, ora combinato con silicato di magnesia, si decompone quando si porta al calore rosso, e ripristina la magnesia anidra. Abbandonato all'aria, esso assorbe lentamente acido carbonico (1), sicchè dopo breve tempo si discioglie negli acidi con effervescenza.

L'idratazione della magnesia si rende più facile quando a vece dell'acqua si adopera una soluzione di zucchero, in cui essa si stem-

(1) L'idrato di magnesia naturale (*brucite*) non soffre questa mutazione; causa la sua maggiore coesione e la sua struttura cristallina.

pera: dopo qualche tempo essa prende un volume assai maggiore del suo primitivo, e si converte in una massa quasi gelatinosa, che poi s'indurisce.

La magnesia, per la sua poca fusibilità, ha un'influenza decisa sulla fusibilità dei miscugli terrosi che si adoperano nell'arte ceramica, ed in generale li rende meno facili a struggersi: essa tuttavia rende, più che non è naturalmente, fusibile la calce. Un miscuglio di pesi eguali di calce e di magnesia si converte per violento riscaldamento in una massa bianca semi-vetrificata.

La magnesia bagnata con nitrato di cobalto e sottoposta al calore rosso, prende una tinta rosea, che serve di carattere per cui essa si distingue dagli altri ossidi.

La magnesia deve collocarsi nel novero delle basi energiche: essa si combina cogli acidi, e forma con essi dei sali neutri, dei quali alcuni verranno da noi studiati tra poco.

Nella medicina si usa frequentemente la magnesia, specialmente per la sua proprietà di saturare gli acidi, e formar con essi composti, i quali hanno per lo più proprietà purgative. Su questo punto non ci dilungheremo maggiormente; solo rammenteremo che già abbiamo consigliato l'uso di questa sostanza quale antidoto da amministrarsi a chi avesse per disavventura inghiottito acido solforico o nitrico (§. 125 e 232), ed aggiungiamo che questa medesima sostanza venne commendata siccome ottimo antidoto contro l'acido arsenioso, col quale si combina assai prontamente, formando un sale insolubile ed innocuo.

Magnesio e carbonio. Carburo di magnesio.

§. 596. — Si rinviene talvolta il magnesio nel ferraccio; quando questo prodotto si tratta con acido cloridrico, si ottiene un residuo carburato in cui con altri molti corpi, v'ha magnesio, che l'acido cloridrico non fu capace di intaccare. Se il residuo si calcina all'aria, e poi si tratta con acido cloridrico, si ottiene il magnesio in dissoluzione. Sembra probabile che il magnesio si trovi nel ferraccio in combinazione col carbonio, che lo rende resistente all'azione degli acidi.

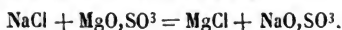
Magnesio e cloro. Cloruro di magnesio. MgCl=601.

§. **597.** — Si ottiene il cloruro di magnesio quando si discioglie magnesia caustica o carbonato di magnesia entro acido cloridrico; e per via secca quando si dirige una corrente di cloro, o d'acido cloridrico gassosi sopra magnesia scaldata a calore rosso: nel primo caso il cloro si sostituisce all'ossigeno che si sprigiona; nel secondo l'acido cloridrico si decompone in contatto della magnesia generando acqua che si estrica allo stato di vapore, e cloruro di magnesio che rimane come residuo. Il prodotto è cloruro di magnesio anidro.

Il cloruro di magnesio si incontra in assai gran copia in molte acque minerali, e nelle acque marine.

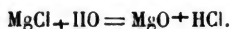
Puossi ottenere altresì cloruro di magnesio facendo una soluzione di 2 parti di solfato di magnesia ed 1 parte di cloruro di sodio, sciogliendolo in 4 parti d'acqua bollente, evaporando la soluzione finchè abbia il volume dell'acqua impiegata, e raffreddandola quindi a — 3°. A questa temperatura si decompongono reciprocamente il cloruro di sodio ed il solfato di magnesia, talchè ne risultano solfato di soda che cristallizza, e cloruro di magnesio che rimane nella soluzione.

La reazione si esprime dalla formola seguente:

$$NaCl + MgO,SO^3 = MgCl + NaO,SO^3.$$

§. **598.**—Il cloruro di magnesio è nel novero dei corpi i più solubili: 1 parte di cloruro di magnesio esige solo 0,658 d'acqua fredda, e 0,273 d'acqua bollente per sciogliersi compiutamente: esso si scioglie pure in 2 volte il suo peso d'alcool. La soluzione acquosa di cloruro di magnesio difficilmente fornisce cristalli, che hanno la forma di aghi, e contengono acqua di cristallizzazione.

Il cloruro di magnesio si decompone con facilità quando si evapora a secco la sua soluzione acquosa; il residuo solido che questa fornisce dà, sotto l'azione di calore non molto intenso, vapori di acido cloridrico: una parte del magnesio si converte in magnesia, evidentemente per decomposizione dell'acqua, il cui idrogeno genera col cloro l'acido cloridrico. Egualmente, e più compiutamente si decompone il cloruro di magnesio quando si scalda a fuoco violento; il residuo è quasi per intero convertito in magnesia caustica.

Più facile riesce il decomporre il cloruro di magnesio quando questo sale secco si scalda in un tubo che si mantiene a calore rosso entro di un forno, e per entro a cui si fa passare una corrente di vapore acquoso. La decomposizione si esprime dalla formola seguente:

$$MgCl + HO = MgO + HCl.$$

Il cloruro di magnesio anidro è una massa bianca, deliquescente, la quale, posta in contatto coll'acqua, vi si scioglie prontamente con elevazione di temperatura.

In 100 parti esso contiene

Magnesio	26,29
Cloro	73,71
	100,00

e risulta da 1 eq. di magnesio Mg=158, e dà 1 eq. di cloro Cl=443.

La sua formola è MgCl.

Il cloruro cristallizzato MgCl,5HO, contiene in 100 parti

Cloruro di magnesio .	51,65
Acqua	48,35
	100,00

Il cloruro di magnesio si adopera nella preparazione del carbonato di magnesia, decomponendolo col mezzo di un carbonato solubile. Si adopera pure a preparare solfato di magnesia decomponendolo con acido solforico ecc. A questi usi si destina l'acqua-madre delle saline, nella quale. come dicemmo, si trova questo sale in gran copia.

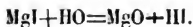
Magnesio e Bromo. Bromuro di magnesio. MgBr=1158.

§. **599.** — È un corpo sommamente solubile, deliquescente, facile a decomporsi con isvolgimento d'acido bromidrico, il che ha luogo quando la sua soluzione acquosa si evapora, e più quando si scalda

fortemente il residuo ($MgBr+HO = MgO+BrCl$). S'incontra nell'acqua marina e nelle acque-madri delle saline. Questo corpo che di per sè non ha utilità nelle arti, è la materia prima da cui si estrae il bromo coi metodi che già furono da noi descritti (§. 293).

Magnesio e Iodio. Ioduro di Magnesio, $MgI=1744$.

§. **600**. — Come il bromuro di magnesio, il ioduro di questo metallo è grandemente solubile nell'acqua, facile a decomporsi anche per la sola concentrazione della sua soluzione: colla calcinazione esso si risolve in acido iodidrico ed in magnesia; l'acqua fornisce l'ossigeno che ossida il magnesio, e l'idrogeno che genera l'acido iodidrico.

$$MgI+HO=MgO+HI.$$

Il ioduro di magnesio è nel novero dei ioduri che si assimilano dalle piante marittime, e si rinviene nelle loro ceneri, dalle quali, col mezzo di procedimenti opportuni si ricava il iodio.

Magnesia ed acido carbonico.

§. **601**. — La magnesia si combina in due proporzioni coll'acido carbonico, onde risultano due carbonati, il *carbonato neutro* ed il *bicarbonato di magnesia*; il primo poi si può unire a diverse proporzioni di magnesia idratata, e genera *carbonati basici*.

Carbonato neutro di magnesia. $MgO,CO^2=533$.

§. **602**. — Trovasi in natura nel regno minerale il carbonato neutro di magnesia, che i mineralogi chiamarono *magnesite*, talvolta amorfa, in masse bianche a frattura terrosa, talvolta in cristalli

romboedrici simili a quelli del carbonato di calce. Incontrasi pure la magnesite in combinazione con acqua e sotto forma di cristalli. La magnesite anidra è difficilmente intaccata dagli acidi; quella che è in combinazione coll'acqua si decompone facilmente dall'acido cloridrico con effervescenza, e genera cloruro di magnesio.

Si può ottenere questo medesimo carbonato abbandonando a spontanea evaporazione una soluzione di bicarbonato di magnesia, preparato facendo reagire acido carbonico con carbonato basico diluito nell'acqua.

Il carbonato neutro di magnesia si decompone quando si tratta con acqua fredda, e si risolve in bicarbonato che si scioglie, ed in carbonato basico che resta insolubile. L'acqua bollente opera la decomposizione più sollecitamente, se non chè alla temperatura della bollizione dell'acqua il bicarbonato si decompone a sua volta, con isvolgimento d'acido carbonico, e separazione di tutta la magnesia allo stato di carbonato basico.

Il carbonato neutro di magnesia MgO,CO^2 si compone da

Magnesia	48,40
Acido carbonico . .	51,60
	100,00

e risulta dalla combinazione di 1 eq. di magnesia $MgO=258$ ed 1 eq. d'acido carbonico $=275$.

Bicarbonato di magnesia. $MgO,2CO^2=808$.

§. **603**. — Si forma quando si fa reagire l'acido carbonico sopra carbonato neutro di magnesia, o sopra uno dei suoi carbonati basici.

Quando ad un sale di magnesia si aggiunge una soluzione di un bicarbonato alcalino (di potassa, di soda ecc.) non si ottiene precipitato di sorta. La ragione di questo fatto sta nella solubilità del bicarbonato di magnesia che si ingenera dalla reciproca decomposizione dei sali reagenti. La soluzione limpida a freddo, s'intorbida quandò si porta alla bollizione, perde l'acido carbonico che la costituisce in

bicarbonato, ed inoltre una parte di quello che costituirebbe la magnesia allo stato di carbonato neutro, e fornisce un precipitato che è di *carbonato basico di magnesia*.

La solubilità del bicarbonato di magnesia ci spiega come esso si trovi in soluzione in alcune acqne minerali, alle quali comunica un sapore amaro, una decisa azione purgante, e la proprietà d'intorbidarsi quando si portano alla bollizione.

Le soluzioni di bicarbonato di magnesia abbandonate a se stesse, evaporandosi lentamente, forniscono cristalli di carbonato neutro.

Si compone il bicarbonato di magnesia da 1 eq. di magnesia $MgO=258$, e da 2 eq. d'acido carbonico $2CO^2=550$. In 100 parti esso contiene

Magnesia	31,93
Acido carbonico . .	68,07
	100,00

CARBONATI BASICI DI MAGNESIA.

§. **604**. — Il carbonato neutro di magnesia MgO,CO^2 si combina in diversa proporzione colla magnesia idratata, onde risultano i diversi carbonati basici di magnesia che si conoscono in commercio sotto il nome di *magnesia bianca*, o *sottocarbonato di magnesia*. Quando si precipita una soluzione di un sale di magnesia con una soluzione di un carbonato neutro (di potassa o di soda), a vece di un carbonato neutro di magnesia, si ottiene un precipitato di carbonato basico, e bicarbonato di magnesia in soluzione. Il sale che si precipita quando scarseggia il precipitante, ha la seguente formola

$$4MgO,CO^2+MgO,(HO)^2+8HO$$

e si compone perciò di 4 eq. di carbonato neutro, 1 eq. di biidrato di magnesia, ed 8 eq. d'acqua; ed in 100 parti da

Magnesia.	36,70
Acido carbonico . .	31,29
Acqua	32,01
	100,00

Se la precipitazione si effettua alla temperatura della bollizione, o se, precipitato a freddo il carbonato, si porta il miscuglio alla bollizione, e vi si mantiene lungo tempo, si conseguisce un altro carbonato la cui formola è $3MgO,CO^2+MgO,HO+3HO$, in cui perciò 3 eq. di carbonato di magnesia neutro stanno uniti ad 1 eq. d'idrato di magnesia, ed a 3 eq. d'acqua. Cotesto sale si compone in 100 parti da

Magnesia.	42,87
Acido carbonico . .	34,28
Acqua	22,85
	100,00

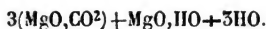
Quando il primo dei due sali già menzionati si lascia in digestione nell'acqua a temperatura prossima a $+100°$, non v' ha svolgimento d'acido carbonico, ma il precipitato che, come dicemmo, contiene 8 eq. d'acqua, si riduce a più non averne che 4, e la sua formola diventa $4MgO,CO^2+MgO,HO+4HO$. La composizione di questo sale si esprime in 100 da

Magnesia.	43,69
Acido carbonico . .	37,26
Acqua	19,05
	100,00

Il carbonato di magnesia che si conosce nelle officine ed in commercio sotto il nome di *magnesia bianca* ha composizione assai variabile: il che dipende dalla diversa maniera di preparazione seguita dal fabbricante. Si prescrive ordinariamente di precipitare una soluzione bollente di solfato di magnesia con una soluzione bollente di carbonato di potassa o di soda. Egli si comprende che operando in tal guisa il prodotto dev'essere un miscuglio del primo carbonato

$$4(MgO,CO^2)+MgO,2HO+8HO,$$

e del secondo

$$3(MgO,CO^2)+MgO,HO+3HO.$$

Affine di ottenere costantemente il secondo di questi due carbonati conviene precipitare la magnesia dalla soluzione di solfato o d'altro sale solubile di questa base, col mezzo di un'eccedenza di soluzione di carbonato di potassa o di soda, e far bollire il miscuglio finchè più non si svolga acido carbonico. Per tal modo si otterrà un prodotto costante.

Il carbonato di magnesia che si trova in commercio si prepara frequentemente trattando con carbonato di potassa o di soda le acque madri delle saline, nelle quali si trovano in quantità ragguardevoli il cloruro di magnesio ed il solfato di magnesia.

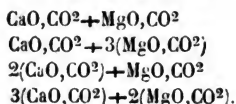
Quando la magnesia trovisi allo stato di cloruro, giova precipitarla col mezzo del carbonato d'ammoniaca; così, mentre si ricava la magnesia allo stato di idrocarbonato, si ottiene cloridrato d'ammoniaca in soluzione, da cui questo sale si può ricavare per via di concentrazione e di cristallizzazione (1).

§. **605**. — La natura presenta il carbonato di magnesia unito ad idrato di magnesia nella specie mineralogica che chiamasi *Giobertite*, a cui va frequentemente unito il silicato di magnesia ed il carbonato di calce (2).

Dobbiamo fare menzione speciale del carbonato di calce e di magnesia che i mineralogi conoscono sotto il nome di *Dolomite*, minerale che per la forma cristallina quasi si confonde col carbonato di calce. Le proporzioni relative dei due carbonati non sono tuttavia le medesime in tutti i minerali che si riuniscono sotto il nome comune di *Dolomite*, le formole dei quali possono essere le seguenti:

(1) In Inghilterra ed in Boemia, si prepara il carbonato di magnesia precipitandolo dalle acque di alcune sorgenti, contenenti abbondantemente solfato di magnesia.

(2) Si trova abbondante la Giobertite nel nostro paese a Baldissero ed a Castellamonte presso Ivrea. Tenuta per lungo tempo quale allumina nativa purissima, venne riconosciuta siccome magnesia dal chiarissimo chimico piemontese Giobert, di cui essa prese il nome presso i mineralogi. La sua composizione è quella dell'idrocarbonato di magnesia $3(MgO,CO^2),MgO,HO,(?)$. Egli è col mezzo di questa terra che nel nostro paese si preparano quantità considerevoli di ottimo solfato di magnesia, che in parte si consuma nell'interno, in parte si versa nel commercio

$$CaO,CO^2+MgO,CO^2$$
$$CaO,CO^2+3(MgO,CO^2)$$
$$2(CaO,CO^2)+MgO,CO^2$$
$$3(CaO,CO^2)+2(MgO,CO^2).$$

Questi minerali trattati con gli acidi vi si disciolgono con effervescenza, e forniscono contemporaneamente un sale di calce ed un sale di magnesia.

Il carbonato di magnesia finalmente accompagna frequentemente il carbonato di calce nei marmi e nelle pietre da calce.

Tanto il carbonato neutro di magnesia, quanto i carbonati basici di questo medesimo ossido metallico, calcinati a conveniente temperatura si convertono in magnesia caustica.

MAGNESIA ED ACIDO NITRICO. NITRATO DI MAGNESIA.

$MgO,AzO^5=933$.

§. **606**. — La magnesia caustica ed il carbonato di magnesia si disciolgono facilmente nell'acido nitrico; ne risulta il nitrato di magnesia, sale incoloro di sapore amaro e freddo, sommamente solubile nell'acqua (1 parte di sale in $^1/_2$ parte d'acqua) solubile altresì nell'alcoole (1 parte di sale in 9 parti di questo liquido), che difficilmente si può ottenere in cristalli, e che attrae l'acqua dall'atmosfera qual corpo sommamente deliquescente.

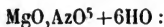
Si compone in 100 parti da

coll'estero. Berthier analizzò la giobertite di Baldissero e la trovò composta come segue:

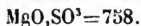
Acido carbonico	41,80
Magnesia	39,00
Silice	9,40
Magnesia unita alla silice . . .	5,00
Acqua	4,80
	100,0

Magnesia.	27,65
Acido nitrico . . .	72,35
	100,00

ossia da 1 eq. di magnesia =258 ed 1 eq. d'acido nitrico =675, onde la sua formola MgO,AzO^5 : i cristalli di questo sale contengono 6 eq. d'acqua di cristallizzazione, onde la loro formola è

$$MgO,AzO^5+6HO:$$

scaldati gradatamente perdono una parte dell'acqua loro, e poco dopo, a +100°, cominciano a decomporsi perdendo prima una parte, poi (a calore rosso scuro) tutto l'acido nitrico, talchè si convertono in magnesia pura.

Il nitrato di magnesia è nel novero di quelli che accompagnano il nitro greggio, e che dopo la cristallizzazione di questo sale si rinvengono nelle acque madri; decomposto con carbonato di potassa fornisce carbonato di magnesia, e nitrato di potassa.

Magnesia ed acido solforico. Solfato di magnesia.
$$MgO,SO^3=758.$$

§. **607.** — La magnesia caustica ed il carbonato di magnesia si disciolgono facilmente nell'acido solforico (1), e con esso generano il sale neutro conosciuto sotto i nomi di *sale amaro*, *sale d'Epsom*, *sale d'Inghilterra*, *sale di Sedlitz*, e dai chimici chiamato *solfato di magnesia*.

Non è raro il trovare questo sale sotto forma d'efflorescenze alla superficie di terreni schistosi aluminiferi (2); ma più frequente lo si

(1) La magnesia caustica, stata violentemente calcinata, non si discioglie che con molta difficoltà nell'acido solforico diluto con acqua.

(2) Il solfato di magnesia è conosciuto da lungo tempo presso di noi sotto la denominazione di *sale di canale*, dal nome del paese in cui si estraeva questo sale col semplice lisciviare le terre, nelle quali esso spontaneamente si forma. Questo modo di estrazione è ora abbandonato, dacchè il solfato di magnesia si ottiene a miglior mercato col saturare con acido solforico le terre magnesifere di Baldissero e di Castellamonte.

trova sciolto nelle acque di alcune sorgenti minerali alle quali esso comunica il sapore amaro suo proprio, ed una più o meno energica virtù purgativa. Al solfato di magnesia debbono la loro rinomanza le acque di Sedlitz, di Egra in Boemia, quelle d'Epsom in Inghilterra (1). Finalmente trovasi in grande quantità il solfato di magnesia unito al cloruro di magnesio nell'acqua madre delle saline, e nelle acque delle sorgenti salse dalle quali si estrae il sale marino.

§. **608**. — Il solfato di magnesia è bianco, di sapore amaro, senza azione sulle carte reagenti, assai solubile nell'acqua, la quale ne scioglie 1/4 del suo peso a 0°, 1/3 a +15°, e presso a poco un peso eguale al suo a +97°. È insolubile nell'alcool. La composizione di questo sale privo d'acqua risulta in 100 parti da

Magnesia	34,04
Acido solforico . . .	65,96
	100,00

ossia da 1 eq. di magnesia $MgO=258$ ed 1 eq. d'acido solforico $SO^3=500$, onde la sua formola MgO,SO^3.

Cristallizza in prismi rettangolari a quattro facce, trasparenti, i quali all'aria asciutta tendono a farsi efflorescenti. I cristalli contengono acqua combinata in proporzioni diverse secondo che varia è la temperatura; onde risultano diversi idrati. Quando la cristallizzazione succede ad una temperatura inferiore a +15°, il sale ritiene 7 eq. d'acqua combinata (MgO,SO^3+7HO), ed ha la composizione seguente:

Solfato di magnesia.	49,04
Acqua	50,96
	100,00

Se per l'incontro la cristallizzazione succede a temperatura superiore a +15° (a +25° o +30°), ottiensi un altro idrato cristallizzato, il quale contiene 1 eq. d'acqua meno del precedente, la cui formola è perciò MgO,SO^3+6HO, e che si compone in 100 parti da

(1) Al solfato di magnesia debbono specialmente la decisa loro azione purgante le acque di St Vincent, e della Vittoria presso Courmajeur in valle d'Aosta, e parecchie altre della Savoia.

Solfato di magnesia	52,90
Acqua	47,10
	100,00

I cristalli contenenti 7 eq. d'acqua esposti all'aria calda sfioriscono; a +132° perdono pressochè tutta l'acqua di cristallizzazione, convertendosi in monoidrato, la cui formola è MgO,SO^3+HO, e che si compone in 100 parti da

Solfato di magnesia	87,07
Acqua	12,93
	100,00

Finalmente portati a +210° si riducono a solfato anidro.

I cristalli di solfato di magnesia scaldati in un crogiuolo struggonsi nella loro acqua di cristallizzazione, cui quindi perdono intieramente: a più forte calore il sale anidro si decompone generando acido solforoso ed ossigeno, poi a temperatura molto elevata si fonde in uno smalto bianco.

§. **609.** — La preparazione del solfato di magnesia può essere varia secondo la natura delle materie prime che a tal uopo si adoprano. Accenneremo qui i principali.

1° Nei paesi nei quali abbondano le acque minerali contenenti questo sale (Epsom, Pullna ecc.), si sottopongono queste all' evaporazione in ampie caldaie, e quando esse trovansi convenientemente concentrate si travasano in refrigeratori di legno, nei quali il sale cristallizza per lo più in piccoli aghi prismatici. Se le acque che si lavorano contengono bicarbonato di calce e di magnesia o solfato di calce, la concentrazione è accompagnata da formazione di una posatura (carbonati neutri di calce e di magnesia, e solfato di calce), da cui è d'uopo separare l'acqua concentrata per mezzo di decantazione. Per lo più contengono le acque summentovate alquanto cloruro di magnesio, che comunica ai cristalli ottenuti la proprietà di attrarre l'umido dall'aria.

2° Dalle acque madri del sale marino, le quali contengono contemporaneamente ad altri sali, solfato di magnesia, cloruro di magnesio, e solfato di soda. Si evaporano queste acque; il cloruro di

magnesio ed il solfato di soda si decompongono reciprocamente, onde nascono cloruro di sodio che si separa durante l'evaporazione, e solfato di magnesia che resta nella soluzione, la quale quindi sottoposta a raffreddamento lo fornisce in cristalli.

3° In alcuni luoghi la natura presenta schisti magnesiaci contenenti insieme piriti di ferro, e talvolta di rame. Abbrustoliti gli schisti si abbandonano all'azione dell'aria ammucchiati sotto tettoie che li riparino dalla pioggia. Il solfo dei solfuri si ossida e genera acido solforico, il quale si unisce in parte agli ossidi di ferro e di rame, in parte si combina colla magnesia. Lisciviando gli schisti dopo un tempo più o meno lungo si ottiene una soluzione in cui si contengono contemporaneamente i tre solfati, di ferro, di rame, di magnesia. Il rame si precipita immergendo nella soluzione lastre e rottami di ferro; si ottiene in tal guisa rame di cementazione siccome si vedrà a suo tempo. Il solfato di ferro si decompone versando nella soluzione latte di calce fino a compiuta precipitazione dell'ossido di ferro: si forma un precipitato complesso di ossido di ferro e di solfato di calce. È d'uopo non eccedere nella proporzione della calce, la quale dopo aver decomposto il sale di ferro, decomporrebbe altresì il solfato di magnesia. Si abbandona il liquido al riposo, poi si decanta e si evapora. Il solfato di magnesia cristallizza. Il prodotto di questa operazione riesce raramente puro, e contiene per lo più quantità sensibili di ferro e di rame (1).

4° Le Dolomiti ricche di carbonato di magnesia possono talvolta adoperarsi vantaggiosamente nella preparazione del solfato di magnesia; disciolte nell'acido solforico esse forniscono solfato di calce poco solubile che si separa quasi in totalità, e solfato di magnesia che rimane in soluzione.

5° Nelle regioni nelle quali si rinvengono depositi di carbonato e di idrocarbonato di magnesia, siccome avviene presso di noi (2), giova procedere nella preparazione del solfato di magnesia per mezzo della saturazione dei succennati prodotti naturali col mezzo dell'acido solforico. Tale è il metodo che si segue nelle nostre fabbriche di prodotti chimici. L'idrocarbonato di magnesia ridotto se è d'uopo

(1) Questo metodo si seguiva altra volta in alcune regioni del genovesato.

(2) L'idrocarbonato di magnesia di Baldissero è la materia che si impiega presso di noi.

in polvere, si pone entro tinozze di legno internamente intonacate di piombo, e sopra vi si versa a poco a poco acido solforico segnante all'areometro dai 40 ai 50 gradi, quale cioè si ricava dalle camere di piombo. La temperatura del miscuglio si eleva assai nell'atto della combinazione, la quale è accompagnata da sviluppamento d'acido carbonico (1). Si rimescolano le materie reagenti finchè, leggero essendo l'eccesso dell'acido, più non si osservi effervescenza. Si abbandona al riposo il miscuglio diluito con sufficiente quantità d'acqua, affinchè si depongano in fondo del vaso le materie insolubili, silice, solfato di calce ecc. Il liquido limpido si travasa in caldaie di rame, e quivi opportunamente concentrato si versa in refrigeratori intonacati di piombo nei quali il solfato di magnesia cristallizza. Le acque madri concentrate forniscono nuovi cristalli (2).

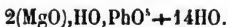
Per ottenere un prodotto puro, d'uopo è ridisciogliere il sale ottenuto nella prima operazione, e procedere ad una seconda cristallizzazione.

Egli è col solfato di magnesia fabbricato nel modo anzidetto che si prepara presso di noi il carbonato di questa base (*v.* §. 605).

§. **610.** — Il solfato di magnesia si combina col solfato di potassa e forma un sale doppio la cui composizione si esprime dalla formola MgO,SO^3+KO,SO^3, e che si compone di 1 eq. di solfato di magnesia ed 1 eq. di solfato di potassa. Incontrasi questo sale in alcune sorgenti salse, e nelle acque del mare.

Magnesia ed acido fosforico.

§. **611.** — Tra i vari fosfati di magnesia merita particolare menzione il fosfato neutro, la cui composizione si esprime dalla formola

$$2(MgO),HO,PhO^5+14HO.$$

Si produce questo sale quando si mescolano soluzioni sature e calde

(1) L'acido carbonico che si svolge dalla decomposizione dell'idrocarbonato di magnesia potrebbe impiegarsi nella fabbricazione dei bicarbonati.

(2) Per lo più la magnesia di Baldissero contiene alquanto ossido di ferro, onde il solfato di magnesia riesce impuro per la presenza di solfato di ferro. Quindi è

di fosfato di soda ($2(NaO),HO,PhO^5$) e di solfato di magnesia (MgO,SO^3). Lasciato il miscuglio a lento raffreddamento, abbandona dopo qualche tempo piccoli cristalli (prismi esagonali) sottili, i quali contengono 2 eq. di magnesia, 1 eq. d'acido fosforico ed 1 eq. d'acqua basica, ed inoltre 14 eq. d'acqua di cristallizzazione: la loro composizione pertanto si esprime colla formola

$$2(MgO),HO,PhO^5+14HO.$$

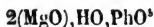
ed in 100 parti da

Magnesia	16,62
Acido fosforico . . .	29,00
Acqua	54,38
	100,00

Trovasi questo fosfato di magnesia, unito al fosfato ed al carbonato di calce, nelle ossa degli animali, e negli umori animali, specialmente nelle orine. È solubile in 322 parti d'acqua fredda, la sua soluzione satura, portata a +49°, s'intorbida; a +100° il sale si sdoppia compiutamente in un sale acido che rimane in soluzione, ed in un sale basico ($3(MgO),PhO^5$) che si precipita: è più solubile nei liquidi acidi e la sua soluzione non s'intorbida per la bollizione.

I cristalli contenenti 14 eq. d'acqua di cristallizzazione si sfioriscono all'aria, perdono 8 eq. d'acqua a temperatura di +100°; scaldati a +176° cedono tutta l'acqua di cristallizzazione e si riducono a sale anidro, la cui formola è $2(MgO),HO,PhO^5$. La calcinazione ne discaccia l'acqua basica, talchè il residuo più non si compone che di 2 eq. di magnesia ed 1 d'acido fosforico $2(MgO),PhO^5$.

§. **612.** — Il fosfato di magnesia che abbiamo descritto

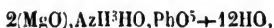
$$2(MgO),HO,PhO^5$$

si muta facilmente in fosfato doppio d'ammoniaca e di magnesia, la cui composizione si esprime colla formola $2(MgO),AzH^3,HO,PhO^5$,

necessario aggiungere alla soluzione di questo sale una sufficiente quantità di latte di calce, che decomponga il solfato di ferro, precipitandone l'ossido, e generando solfato di calce. Ripetiamo essere necessario non eccedere nella calce, poichè questa base precipiterebbe la magnesia.

il quale non differisce dal fosfato di magnesia precedentemente descritto, che per l'essersi in questo sostituito 1 eq. d'ammoniaca basica all'equivalente d'acqua basica del fosfato semplice di magnesia.

Si ottiene questo sale facilmente versando una soluzione di fosfato d'ammoniaca con eccedenza di base in una soluzione di un sale di magnesia (per es. solfato di magnesia). Dopo breve tempo il doppio fosfato si precipita sotto forma di grani cristallini, i quali, se il liquido contiene eccedenza di precipitante, rappresentano tutta la magnesia resa insolubile. Ad ottenere questo precipitato serve egualmente una soluzione di fosfato di soda a cui siasi aggiunta ammoniaca in eccedenza.

Il fosfato di magnesia e d'ammoniaca nel deporsi prende in combinazione 12 eq. d'acqua, onde la sua formola risulta

$$2(MgO),AzH^3HO,PhO^5+12HO,$$

esso si compone in 100 parti da

Magnesia.	16,69
Ammoniaca (AzH^3).	6,87
Acido fosforico	29,12
Acqua	47,32
	100,00

Ha questo sale una sensibile solubilità nell'acqua e negli acidi, ma è insolubile affatto in una soluzione di fosfato d'ammoniaca, o di fosfato doppio di soda e d'ammoniaca (*v.* §. 521). Calcinato a moderato calore esso si decompone, perde l'acqua di cristallizzazione e l'ammoniaca (AzH^3,HO) e si riduce ad un composto di 2 eq. di magnesia, ed 1 d'acido fosforico la cui formola $2(MgO),PhO^5$, si traduce nella seguente composizione centesimale

Magnesia.	36,44
Acido fosforico . . .	63,56
	100,00

La proprietà della magnesia di formare un fosfato doppio coll'ammoniaca nelle circostanze soprammenzionate, fa sì che, trattandosi di riconoscere la presenza della magnesia in un sale solubile, si ricorra

con vantaggio tanto al fosfato d'ammoniaca con eccedenza di base, quanto al fosfato di soda e d'ammoniaca.

Oltracciò, quando si voglia determinare quantitativamente la magnesia nelle ricerche analitiche, si potrà precipitarla col mezzo di uno degli accennati reagenti, raccogliere il precipitato sopra un filtro, e lavarvelo moderatamente; il precipitato sottoposto alla calcinazione si pesa: esso rappresenta 36,44 0|0 del suo peso di magnesia (1).

Trovasi il fosfato doppio d'ammoniaca e di magnesia nei semi dei cereali, specialmente del frumento; si depone in cristalli nelle orine umane putrefatte, e si rinviene talvolta nelle concrezioni che si formano nella vescica dell'uomo e nel canale digerente degli animali.

MAGNESIA ED ACIDO IPOCLOROSO. IPOCLORITO DI MAGNESIA.

$MgO,ClO=801$.

§. **613**. — La magnesia idratata sottoposta ad una corrente di gas cloro, si cangia, come la calce, in un misto di cloruro di magnesio e d'ipoclorito di magnesia

$$2MgO+2Cl=MgCl+MgO,ClO.$$

L'ipoclorito di magnesia, ha come gli altri ipocloriti una manifesta azione decolorante: e poichè l'equivalente del magnesio (158) è minore di quello del calcio (350) così a peso eguale esso ha virtù decolorante più energica che l'ipoclorito di calce. Se non che l'esperienza pare aver dimostrato che nella pratica fa meno buona prova degli altri ipocloriti: esso d'altronde è più facile a decomporsi che l'ipoclorito di calce; e perciò di meno agevole conservazione (2).

---

(1) Questo modo di determinazione della magnesia riuscirebbe sempre ad un risultamento minore del vero, se il precipitato di fosfato doppio si lavasse con troppa acqua, la quale ne scioglierebbe una sensibile proporzione.

(2) L'esperienza ha dimostrato che nella preparazione dell'ipoclorito di calce giova evitare, per quanto è possibile, l'impiego delle calci provenienti da calcari dolomitici, e perciò contenenti magnesia.

Magnesia ed acido silicico.

§. 614. — Una soluzione di un silicato alcalino versata entro una soluzione di un sale di magnesia, vi determina un precipitato di silicato di magnesia insolubile. La natura ci presenta numerosi composti di silice e di magnesia, ora anidri, ora combinati coll'acqua, che costituiscono diverse specie mineralogiche, delle quali gioverà qui far breve cenno, tuttochè la loro utilità nelle arti non sia di grande rilievo.

§. 615. — 1° Il *talco*. Con questo nome designano i mineralogi una sostanza di struttura lamellare, scagliosa, di colore ora grigio, ora verde, ora bianco, untuosa al tatto, non elastica, facile a rigarsi coll'unghia, che sotto l'azione del calore fornisce alquanta acqua, e che al cannello si strugge con molta difficoltà, e solo sugli spigoli sottili del pezzo su cui si opera. I mineralogi assegnano a questa sostanza la formola MgO,SiO^3, ed anche MgO,SiO^3+MgO,HO.

2° La *steatite*, da altri chiamata *talco*, o *creta di Briançon*, od anche *pietra dei sarti*. Si presenta in masse compatte o formate di scaglie sottili; è dotata di tatto grasso untuoso, è facile a rigarsi; calcinata perde acqua, si fa bianca, ed acquista durezza: al cannello non si fonde che imperfettamente e solo nelle punte e sugli spigoli più sottili. È un silicato di magnesia idratato, in cui 2 eq. di silicato neutro stanno uniti ad 1 eq. d'acqua, e la cui formola è perciò

$$2(MgO,SiO^3)+HO.$$

È questa la pietra untuosa di cui si servono i sarti per disegnare sulle pezze di panno i profili cui debbono seguire per tagliare gli abiti a misura. L'untuosità rimarchevole di questa pietra è la cagione per cui ridotta in polvere sottile colla raschiatura essa si adopera a rendere meno malagevole l'introduzione del piede in calzature nuove alquanto strette, ed a facilitare l'introduzione delle mani nei guanti di pelle di troppo giusta misura. Si adopera pure la polvere di steatite a rendere scorrevoli i denti degli ingranaggi di legno, a sminuire i fregamenti delle ruote delle vetture sopra i loro assi, a dar pulitura e splendore ai lavori d'arte fatti con serpentine, marmi, o gessi, a pulire gli specchi, ecc. Quando è bianca, ridotta in polvere sottilis-

sima per mezzo della levigazione si adopera dagli attori scenici a dar bianchezza al volto. Talvolta le masse di steatite sono bastantemente compatte per prestarsi a lavori di rozza scoltura, e gli abitanti delle valli della Savoia ne fanno calamai ed altri piccoli arredi domestici. Inalterabile all'azione degli acidi questa sostanza può comodamente servire a far tappi, e chiavi per gli apparecchi chimici, nei quali si preparano gli acidi minerali ecc.

3° La *serpentina*, chiamata pure dai mineralogi *ophite* o *nephrite*, sostanza compatta, per lo più untuosa al tatto, dotata di frattura non splendente o simile alla frattura della cera; tenera, alquanto tenace, che pel calore perde acqua e s'indurisce, che non si fonde al cannello, e che è alquanto intaccata dagli acidi. Le serpentine sono talvolta incolore, ma per lo più si mostrano colorate in giallo, in verde più o meno intenso. La loro composizione è quella d'un silicato di magnesia combinato con idrato di magnesia in differenti proporzioni. Alla magnesia si sostituiscono spesso in questa specie mineralogica, il protossido di ferro, la calce. L'ossido di ferro è quello che loro dà il colore verde più o meno intenso e vario d'intensità nei diversi punti della loro massa, che imita in certo modo il colore dei serpenti, onde deriva il nome di *serpentine*. Di queste talune si pregiano per la vivacità e per la varietà delle tinte, per la facilità con cui si prestano alla politura; tali sono quelle che si scavano sulla riviera di Genova, e colle quali si eseguiscono pregevoli lavori di scoltura per adornamento delle abitazioni, siccome tavole, stipiti di porte, e simili.

Alle serpentine si riferisce la *pietra ollaria*, nella quale tuttavia oltre al silicato di magnesia neutro si rinvenne silicato d'allumina, ed alquanto fluorio (1). Compatta e bastantemente omogenea nella sua massa, poco dura, e perciò facile a lavorarsi al tornio, essa venne dagli antichi adoperata a fabbricarne vasi culinarii, siccome pentole, padelle ed altri simili arredi, ed ancora in parecchi luoghi si destina a tal uso. Di tali vasi culinarii se ne fabbricano e se ne smerciano molti nella Valtellina, nel cantone dei Grigioni, ai piedi del monte Rosa ecc. Quasi tutti gli abitanti delle nostre alpi sono provveduti di tali utensili da cucina, i quali si commendano per la loro leggerezza, pel buon mercato, e per la salubrità, essendochè sono inalterabili

(1) Pietra ollaria di Chiavenna.

dagli acidi che si usano nel preparare gli alimenti, e da quelli che si generano per alterazione delle materie grasse ecc.

4° La *schiuma di mare*, da alcuni chiamata *magnesite*, che è pure un idrato di silicato neutro di magnesia MgO,SiO^3+2HO; talvolta unito a semplice idrato di magnesia, siccome risulta dalle analisi della più pregevole schiuma di mare proveniente dall'Asia minore. È sostanza bianca talvolta giallognola, priva di splendore, d'aspetto terroso, asciutta e ruvida al tatto, che aderisce fortemente alla lingua, fusibile a forte temperatura in uno smalto bianco; ha densità =1,2 (1), un moderato calore ne discaccia acqua. Gli acidi la decompongono isolandone silice. La schiuma di mare si trova in parecchie regioni, non mai tuttavia in filoni o masse ragguardevoli; essa si rinviene nell'Asia minore, nella Grecia, nella Crimea, in Ispagna ed anche in Piemonte mista al carbonato di magnesia. La più pregiata è quella che proviene dall'Asia minore, omogenea, bianca, o leggermente gialla, la quale serve specialmente a far pipe. Molte di queste vengono belle e fatte mandate in Europa dalla Turchia; e sembra che il metodo che si segue nel fabbricarle sia analogo a quello con cui si fabbricano le terraglie; esse poi si apprestano in Germania, specialmente a Ruhla in Turingia, immergendole dapprima nel cevo quindi nella cera, e lustrandole quindi cogli steli dell'equiseto (2).

Si imita la schiuma di mare artificialmente precipitando una soluzione di un sale di magnesia con una soluzione di silicato di potassa, lavando il precipitato ottenuto, ed abbandonandolo quindi a lenta essiccazione; si ottiene in tal guisa una massa leggera, porosa, dotata di coesione bastevole perchè facile riesca il tagliarla e lavorarla al tornio, per fabbricarne pipe, portasigari ecc.

5° L'*amianto* od *asbesto* dei mineralogi; minerale bianco, talvolta

(1) Talvolta ha densità maggiore (2,6 o 3,4).

(2) Schubarth, *Handbuch der technisch. chem.*—Secondo informazioni da noi prese presso d'un fabbricante, la schiuma di mare viene posta in commercio in grosse masse quale si trova naturalmente, solo pulite alla superficie perchè più lusinghiero ne sia l'aspetto. Queste masse si tagliano colla sega in pezzi di forma corrispondente a quella dell'oggetto che si vuole confezionare. Per rendere più agevole il lavoro si rammollisce la schiuma di mare immergendola nell'acqua. Gli oggetti si lavorano al tornio od alla mano, colla lima, collo scalpello ecc., e si puliscono cogli steli dell'equiseto; s'immergono poi nella cera bianca fusa, ed estratti dal bagno si lustrano con dolce fregamento.

verdiccio o giallognolo, formato da fibre sottili flessibili, brillanti come la seta, morbide al tatto, semi-trasparenti, parallele, talvolta irregolarmente intrecciate e confuse a modo di fibre legnose (asbesto ligniforme, sovero di montagna). Trovasi specialmente questo silicato nelle fessure delle roccie serpentinose, e negli schisti micacei (1); cotesto silicato, costituito essenzialmente da silicato di magnesia, contiene spesso altri ossidi metallici, cioè calce, ossido di ferro, allumina ecc.; è sostanza che resiste a temperature elevate senza fondersi, e che non è alterata dagli acidi.

L'amianto flessibile, a lunghe fibre e sottili, e dotato d'una certa tenacità si adoperò, e tuttora si adopera, a farne tele incombustibili, le quali potrebbero prestare qualche servigio alle guardie a fuoco nell' opera a cui spesso sono chiamate di salvare i loro simili dalle fiamme degli incendi. Con fili d'amianto si fanno stoppini per lampade, i quali non si consumano, ed hanno il vantaggio che quando sono imbrattati di quel carbone che è residuo d'imperfetta combustione dell'olio, facilmente si ripuliscono scaldandoli in contatto dell'aria a temperatura che basti perchè il carbone si consumi bruciando. Ai chimici poi giova l'amianto siccome corpo inalterabile agli acidi, e che resiste ad alte temperature, e si acconcia perciò a chiudere le commessure degli apparecchi dei quali essi fanno uso nei loro lavori, quando loro non è concesso impiegare turaccioli o stoppa od altra simile sostanza; a filtrare acidi concentrati ecc.

ALLUMINIO. Al=171.

§. **616**. — L'alluminio, radicale dell'allumina, fu dapprima incompiutamente conosciuto da Davy, Berzelius, Oersted, ma poi isolato e descritto da Wöhler.

Il metodo con cui questo celebre chimico isolò il metallo di cui parliamo consiste nel far reagire il potassio col cloruro d'alluminio anidro a temperatura elevata. La decomposizione può effettuarsi senza difficoltà e senza pericolo, disponendo due crogiuoli di platino l'uno

(1) Frequente assai si trova l'amianto nelle nostre alpi, nelle fessure delle rocce serpentinose, in alcune miniere di ferro ossidulato ecc.

dentro dell'altro; nell'interno, che dev'essere di piccole dimensioni, s'introducono alcuni globetti di potassio bene asciutti; nello spazio compreso tra il crogiuolo interno e l'esterno si pone cloruro d'alluminio. Coperto il crogiuolo maggiore col suo coperchio fissato in sito con fili di ferro, si scalda il tutto sopra una lampada a spirito, prima lentamente, poi con maggior forza. Il potassio si evapora nel crogiuolo minore e passa a reagire sul cloruro d'alluminio; a questo punto scorgesi il crogiuolo maggiore farsi rapidamente incandescente in virtù della reazione che ha luogo entro di esso, il qual fenomeno cessa tosto che la reazione è compiuta. Si lascia allora il crogiuolo a spontaneo raffreddamento, e, tolto quindi il coperchio, si rinviene il cloruro d'alluminio convertito in una massa di colore grigio-nero; essa è un misto di cloruro di potassio e d'alluminio ridotto, disperso in pagliuole sottili entro la massa fusa. A separare il metallo dal sale s'immerge il maggior crogiuolo in molta acqua: questa scioglie il cloruro di potassio: l'alluminio resta isolato quale una polvere bigia, che si lava più volte con acqua fredda e quindi si asciuga (1).

Ottenuto in tal guisa l'alluminio è in polvere di colore bigio, simile assai al platino in polvere, vi si osservano talvolta lamelle più voluminose, o masse spugnose, bianche come lo stagno. La polvere fregata col brunitoio o compressa in un mortaio d'agata prende lo splendore dello stagno. In questo stato esso è poco atto a condurre la elettricità. L'alluminio è poco fusibile, e resiste a tale temperatura che porta a fusione il ferraccio. Scaldato a rosso vivo all'aria, brucia con molta vivacità e si converte in allumina; nel gas ossigeno esso arde con fiamma tanto splendente che l'occhio appena ne sopporta la luce. L'allumina che in tal caso si genera, si fonde, e prende durezza tale da rigare e tagliare il vetro.

L'alluminio non si ossida in contatto dell'acqua alla temperatura ordinaria, ma comincia a decomporla a temperatura vicina a $+100^{\circ}$. La reazione è accompagnata da svolgimento d'idrogeno. L'ossidazione dell'alluminio per decomposizione dell'acqua procede con

(1) Perchè l'operazione riesca a buon risultamento giova che il potassio si adoperi in quantità tale che non ecceda il bisogno per decomporre interamente il cloruro d'alluminio. Vedremo che la formola di questo composto è Al^2Cl^3: a decomporne pertanto 1 eq, $=1671$ si richieggono 3 eq. di potassio ossia 1467.

grande lentezza. Gli acidi allungati con acqua reagiscono fortemente sull'alluminio, con isvolgimento d'idrogeno. Gli acidi solforico e nitrico concentrati non lo ossidano se non col concorso del calore. Gli alcali sciolti nell'acqua reagiscono sull'alluminio determinandone l'ossidazione con isvolgimento d'idrogeno. L'ammoniaca liquida produce l'effetto medesimo.

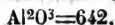
§. 617. — Tali sono i caratteri dell'alluminio preparato da Wöhler. In questi ultimi tempi un chimico distinto, il sig. Saint-Claire Deville, ripetendo le medesime sperienze del chimico Tedesco giunse ad ottenere l'alluminio in quantità più considerevoli, e sotto forma di globetti fusi, ed a meglio precisare i caratteri di questo metallo, il quale, quanto pare, sarebbe destinato ad un avvenire fecondo d'applicazioni all'industria, mentre finora esso non fu che oggetto di curiosità scientifica. Daremo in brevi parole i risultati ottenuti dal chimico sopra citato.

La decomposizione del cloruro d'alluminio si fa, come col potassio, col sodio. Deville adoperò questo metallo. A vece di un crogiuolo di platino serve bene un crogiuolo di porcellana: se si eccede nel cloruro d'alluminio, e se si porta il crogiuolo a rosso vivo, l'eccedente cloruro di magnesio si discaccia, e la materia residua contiene cloruro di sodio, ed alluminio puro in globetti più o meno voluminosi.

Così preparato l'alluminio ha i seguenti caratteri. È bianco come l'argento, sommamente malleabile e duttile, ed ha tenacità che si approssima a quella del ferro: col martellamento s'incrudisce, e riprende la malleabilità o la duttilità quando si ricuoce. Il suo punto di fusione è poco lontano da quello dell'argento: la sua densità è =2,56. Poco facile all'ossidazione, esso può fondersi in contatto coll'aria senza che si alteri. È ottimo conduttore del calore. L'aria secca e l'aria umida non esercitano sovr'esso azione di sorta; l'idrogeno solforato è senza azione sopra di lui. L'acqua sia fredda, sia bollente non ne è decomposta. Sovr'esso non esercitano azione sensibile nè l'acido solforico nè il nitrico, concentrati od allungati con acqua; il suo dissolvente è l'acido cloridrico, che reagisce producendo idrogeno, e generando cloruro d'alluminio.

Questa descrizione dei caratteri dell'alluminio data dal sig. Saint-Claire Deville, collima in pressochè tutti i punti con quella del primo scopritore Wöhler. Le differenze osservate possono forse spiegarsi dalla diversa condizione d'aggregazione in cui venne ottenuto l'allu-

minio, e forse dalla maggiore o minore sua purezza. Ad ogni modo questo metallo bianco, di poca densità, duttile, tenace, malleabile, inalterabile all'aria, all'azione degli acidi i più potenti, dell'acido solfidrico ecc., sarà di grande vantaggio alla chimica pratica, quando lo si possa preparare in gran copia, e con mezzi meno costosi che non è la decomposizione del cloruro d'alluminio per via del potassio o del sodio (1).

ALLUMINIO ED OSSIGENO. ALLUMINA O SESQUIOSSIDO D'ALLUMINIO. Al^2O^3=642.

§. **618**. — Possiamo preparare l'allumina pura in più modi. Per lo più ci serviamo a tale uopo nei laboratorii di una soluzione di solfato d'allumina e potassa (allume del commercio), da cui separiamo l'allumina scacciandola per mezzo di una base più energica. Si prende solfato d'allumina e potassa puro per quanto si può, e scioltolo nell' acqua bollente vi si aggiunge carbonato di soda in soluzione finchè cessa di formarsi precipitato. La precipitazione è accompagnata da svolgimento d'acido carbonico; il precipitato è in gran parte d'allumina, ma con essa trovasi un composto di carbonato d'allumina e di carbonato di soda: il precipitato si lava con acqua bollente finchè questa più nulla non ne esporti di solubile, poi si ridiscioglie nell'acido cloridrico puro, e nuovamente si precipita l'allumina con ammoniaca pura; questo nuovo precipitato si lava fino a purezza, e, se pur si vuole, si secca e si calcina.

La preparazione che abbiamo descritta consiste nel discacciare dal-

(1) Il sig. Deville, annunziando all'accademia di Parigi il risultamento dei suoi lavori, aggiunse che il cloruro d'alluminio si decompone facilmente dai metalli comuni a temperatura elevata, e che perciò egli sperava di poter preparare l'alluminio senza l'impiego del potassio o del sodio.

Dopo i lavori di Deville venne annunziato alla medesima accademia di Parigi, che si può ottenere alluminio trattando a fuoco gagliardo un miscuglio di argilla (silicato d'allumina), sale marino e carbone. Se ciò si confermasse, il problema della preparazione economica dell'alluminio sarebbe risolto.

l'allume l'allumina col mezzo di una base più energica. L'allumina che in tal modo si ottiene è allo stato di idrato, e non diventa allumina anidra che per mezzo della calcinazione.

Si può ottenere direttamente l'allumina anidra sottoponendo a forte calcinazione l'allume ammoniacale, o solfato d'allumina ed ammoniaca (vedi più sotto): l'ammoniaca, l'acido solforico, e l'acqua di composizione di questo sale vengono compiutamente discacciati, e non rimane per residuo che l'allumina.

§. **619**.—La natura ci presenta l'allumina anidra pura o vicina alla purezza in alcune specie mineralogiche, le quali si distinguono per le loro forme cristalline, per ragguardevole durezza, e per bellezza d'apparenza, dipendente dalla trasparenza loro e dal loro modo di rifrangere la luce, nel qual caso esse prendono luogo nel novero delle pietre preziose. Tali sono il *saffiro* o *corindone azzurro*, di colore ceruleo celeste; il *rubino*, di colore rosso; il *topazio orientale*, di colore giallo d'ambra; lo *smeraldo orientale*, tinto in verde chiaro; l'*ametista orientale*, colorata in porporino. Queste pietre sono tutte meno dure del diamante, ma più dure delle altre pietre e gemme conosciute, ed hanno sempre un prezzo elevato quando al volume accoppiano l'omogeneità della massa, la trasparenza e la vivacità del colore. Il rubino di color rosso vivo, è stimato e pregiato anche più del diamante; di gran pregio si reputa altresì il saffiro di tinta azzurro d'indaco. Le tinte diverse accennate sono dipendenti dalla presenza di ossidi metallici.

Tutte queste pietre si presentano cristallizzate in romboedri, od in prismi di 6 facce; i lapidarii lavorandole loro danno poi quelle forme che più si ricercano, e che producono i più eleganti effetti di rifrazione di luce. La densità loro è tra 3,57 e 4,16.

L'allumina anidra cristallizzata in minute masse impure, non trasparenti, di vario colore, chiamasi con nome generico *corindone adamantino*, e si adopera per la sua durezza nel lavorare le pietre preziose.

Appartengono le accennate specie mineralogiche a terreni di cristallizzazione, quali sono i graniti, i micaschisti, i basalti ecc.

Al corindone od allumina anidra si deve riferire lo *smeriglio*, minerale che si trova specialmente nelle isole dell'arcipelago greco, e segnatamente in quella di Nasso; nella Spagna, nell'Inghilterra, nelle isole di Gersey e Guernesey, in cui oltre l'allumina si rinvengono

gono altresì la silice e l'ossido di ferro, e talvolta la calce. Questa sostanza si presenta in masse di piccol volume, irregolari, opache, o solo trasparenti negli spigoli più sottili, di colore grigio azzurrognolo. Il suo principal pregio sta nella sua durezza, per la quale essa si acconcia all'uso dei metallieri, e degli operai che lavorano il vetro, le agate, le pietre dure. Per tale oggetto è necessario ridurla in polvere, quindi assortirla per prepararne polveri di maggiore o minore finezza secondo i varii bisogni degli artefici. Le masse di smeriglio si triturano entro mortai di ferro nei quali si movono pestelli dello stesso metallo. La polvere greggia che in tal guisa si ottiene si divide in polveri di diverse e graduate finezze, o col farla passare attraverso a setacci con maglie di varia grandezza, o col mezzo della levigazione, diluendola entro quantità conveniente d' acqua, agitando questa, e decantandola dopo un tempo variabile di riposo. La polvere grossolana si depone la prima, ultima la più tenue e sottile, e tra mezzo a questi termini estremi si depongono polveri di tenuità crescente.

Per la sua durezza lo smeriglio si adopera nel tagliare, lavorare e pulire le pietre preziose, a pulire l'acciaio; gli arrotini lo impiegano a dare la pulitura agli strumenti arrotati, ed a far più sottile il filo dei temperini, rasoi ecc. (1). I metallieri per pulire gli oggetti di metallo si servono di *carta di smeriglio*, la quale si prepara spalmando fogli di carta con colla sciolta nell'acqua, ed ispergendola quindi con polvere di smeriglio, di maggiore o minore finezza, onde si ottengono carte di smeriglio a grana più o meno grossa, che si acconciano ad usi diversi.

§. **620.** — L'allumina, quale si prepara nei laboratorii, è una sostanza bianca polverosa, leggera, senza odore o sapore di sorta, infusibile nei nostri forni più potenti; la sua densità è =2,00: però colla calcinazione essa acquista una densità maggiore (=4,15). Alla fiamma del cannello a gas idrogeno ed ossigeno, o sotto l'influenza di una gagliarda corrente galvanica, si fonde in un vetro chiaro e limpido.

L'allumina si compone in 100 parti da

(1) Lo smeriglio è il componente essenziale di molte di quelle paste onde si spalmano le strisce di cuoio, delle quali ci serviamo per raddrizzare e rendere tagliente il filo dei rasoi.

Alluminio	53,27
Ossigeno	46,73
	100,00

Se partendo da questa composizione si volesse col mezzo del calcolo cercare quale sia l'equivalente dell'alluminio, tenendo per base che esso debba essere quella quantità che si combina con 100 d'ossigeno per formare il primo grado d'ossidazione dell'alluminio (che è l'allumina), si troverebbe il peso dell'equivalente di questo metallo eguale 114. Così la formola dell'allumina sarebbe AlO, se non che questo modo di esprimere la composizione dell'allumina sarebbe in opposizione colle deduzioni alle quali conduce la considerazione delle forme cristalline dell'allumina anidra, e dei sali che essa genera combinandosi cogli acidi, forme le quali sono le medesime che quelle degli ossidi, i quali si considerano formati da 2 eq. di radicale e 3 eq. d'ossigeno, e dei sali che derivano da questi combinati cogli acidi; per questa ragione i chimici convengono nell'ammettere che la formola dell'allumina debba essere Al^2O^3, che essa in una parola sia il sesquiossido d'alluminio, e da collocarsi nel novero delle basi, accanto ai sesquiossidi di cromo Cr^2O^3, di manganese Mn^2O^3, di ferro Fe^2O^3, dei quali ci occuperemo in seguito. Ritenendo adunque l'allumina come composto di 2 eq. d'alluminio e di 3 eq. d'ossigeno, troviamo che l'equivalente dell'allumino è 171 (1).

L'allumina che si precipita quando si decompone un sale di questa base col mezzo dell'ammoniaca o di un carbonato alcalino, è allo stato di idrato: essa si presenta come una massa gelatinosa semitrasparente, la quale ritiene l'acqua con molta pertinacia, tuttochè sia affatto insolubile in questo liquido. Posta nel vuoto sopra acido solforico, o scaldata lungo tempo a +100°, perde una parte dell'acqua che la idrata, ma non si riduce ad essere anidra che quando si scalda a calore rosso. Dopo la calcinazione essa non è più capace di unirsi all'acqua, tuttochè ne possa ancora assorbire per via della sua porosità.

La natura ci fornisce l'allumina idratata in alcuni minerali, cioè nella *gibsite* e nel *diasporo* di Siberia. La prima ha una composizione definita la quale si esprime dalla formola $Al^2O^3,3HO$, e contiene per-

(1) A rigore di calcolo l'equivalente dell'alluminio sarebbe =170,985.

ciò 34,42 0|0 d'acqua. Ambidue questi minerali si decompongono pel calore perdendo la loro acqua d'idratazione, e convertendosi in una polvere bianca o leggermente colorata da ossido di ferro, la quale presenta i caratteri dell'allumina.

L'allumina idratata è solubile negli acidi, coi quali per lo più forma sali solubili, dotati di sapore dolcigno astringente. Essa tuttavia non ha affinità, o l'ha debolissima per gli acidi meno energici, quale ad esempio è l'acido carbonico. Se si precipita allumina con un carbonato solubile, si ottiene un precipitato d'allumina, la quale ritiene alquanto acido carbonico, cui la bollizione discaccia compiutamente.

L'allumina è base debole, e perciò è discacciata dalle sue combinazioni dalla potassa, dalla soda, dall'ammoniaca e dai carbonati di queste basi. Oltracciò combinandosi cogli acidi non ne satura interamente le proprietà, talchè i suoi sali, i quali per la loro composizione ritengonsi come neutri, hanno tuttavia reazione acida manifesta sulla tintura di tornasole.

§. **621** *bis*. — In molte reazioni l'allumina si comporta come un acido debole tanto per via umida quanto per via secca. Quando si decompone un sale d'allumina sciolto nell'acqua con soluzione di potassa o di soda caustica, si ottiene un precipitato d'idrato d'allumina, il quale se si ecceda nel precipitante si ridiscioglie e si dilegua compiutamente. Si forma in questa reazione un composto in cui l'allumina fa le parti di componente elettro-negativo, ossia di acido, mentre la potassa o la soda fa le parti di base o componente elettro-positivo. Tali composti chiamansi *alluminati*. La soluzione d'allumina idratata nella potassa caustica, fornisce per lenta evaporazione una materia granosa che è un alluminato di potassa, la cui composizione si rappresenta dalla formola KO,Al^2O^3. Un composto simile a questo può ottenersi col mezzo della barita.

Egualmente per via secca si possono ottenere alluminati di ossidi metallici. A conseguire questo intento si fonde a temperatura conveniente (forno da porcellana) un miscuglio d'allumina e dell'ossido che le si vuole unire, a cui siasi aggiunto 5 o 6 volte il suo peso d'acido borico. La massa entra in fusione, l'acido borico si evapora lentamente: contemporaneamente l'allumina si combina coll'ossido e genera l'alluminato. La natura ci offre esempi di siffatti composti nella *spinella-rubino*, la cui composizione si rappresenta da **1** eq. di magnesia e **2** eq. d'allumina, e la cui formola è perciò $MgO,2Al^2O^3$.

Nella spinella nera o *ceylanite* (pleonaste) in cui trovasi l'allumina facente le parti d'acido è combinata con magnesia e con sesquiossido di ferro. L'allumina anidra, a cui si aggiunga alquanto bicromato di potassa, od ossido di cromo, e che quindi si porti a fusione colla fiamma del cannello, dà una perla colorata in rosso più o meno vivo, la quale ha l'aspetto del rubino naturale.

L'allumina, la quale precipitata di recente si combina molto agevolmente cogli acidi, si mostra assai restìa ad unirsi con essi quando venne assoggettata a temperatura molto elevata. Gli acidi in tal caso non la aggrediscono che assai debolmente. Con azione prolungata l'acido cloridrico concentrato, o l'acido solforico misto ad un peso di acqua eguale al suo, la disciolgono tuttavia, il primo per lunga macerazione, il secondo col soccorso del calore: ne risultano cloruro d'alluminio o solfato d'allumina.

L'allumina umettata con soluzione di nitrato di cobalto, e sottoposta a riscaldamento alla fiamma del cannello, si colora in azzurro più o meno intenso secondo la quantità del nitrato impiegato. Questo carattere è uno dei più importanti pei quali possiamo distinguere l'allumina dagli altri ossidi metallici.

§. **621.**— L'allumina possiede una proprietà singolare, per la quale essa ha grande tendenza ad unirsi colle materie tintoriali, quale è per cagion d'esempio la sostanza colorante rossa della robbia (garanza). Si faccia bollire alquanta radice di robbia ridotta in polvere con acqua a cui siasi aggiunta piccola quantità d'allume, quindi si filtri il liquido, il quale riuscirà colorato in rosso; in questo si precipiti l'allumina col mezzo di carbonato di potassa: il precipitato riuscirà colorato in rosso, e sarà una combinazione d'allumina colla materia rossa della robbia. Con molte altre materie coloranti l'allumina si comporta a questo modo medesimo.

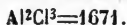
A questi composti d'allumina e di materie coloranti vegetali si dà il nome generico di *lacche*. Per questa proprietà l'allumina serve di mordente nella tintura, ossia serve di mezzo col quale si fissino i colori sulle stoffe che si sottopongono alle operazioni di tintura o d'impressione. A tal fine è d'uopo che l'allumina si faccia aderente alla stoffa, e con essa si incorpori permanentemente. Il quale scopo si ottiene imbevendo la stoffa di una soluzione di un sale d'allumina, il cui acido facilmente si disperda. Tale è l'acetato d'allumina. Questo sale di cui esporremo a suo tempo la preparazione, si decompone per

lunga esposizione all'aria specialmente se alquanto calda, e perdendo l'acido acetico si riduce ad allumina; una stoffa imbevuta di soluzione del detto sale, seccata a blando calore, trovasi preparata a ricevere la tintura, in virtù dell'allumina la quale, residuata dalla decomposizione dell'acetato, aderisce strettamente alle fibrille che compongono i fili: immersa la stoffa in un bagno colorante, attrae a sè la materia tintoriale e la fissa sopra di sè in modo indissolubile per le semplici lavature. Il qual fatto muove primieramente dall'affinità della allumina per la materia di cui si compone la tela, poi dall'affinità dell'allumina per la materia colorante.

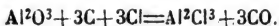
Da ciò si comprende puranche come imprimendo sopra una tela un disegno con acetato d'allumina opportunamente preparato, ed esponendo quindi la tela all'aria moderatamente riscaldata, poi immergendola in un bagno tintoriale, si ottenga la fissazione permanente della materia colorante di quest'ultimo su tutti i tratti sui quali si depose il mordente d'allumina, mentre il rimanente della tela che non ricevette il sale d'allumina, poco o nulla si tinge, o se pur prende colore, il perde dippoi purchè si sottoponga alle opportune lavature.

Eguale effetto si può ottenere quando ad un sale d'allumina si sostituisca la soluzione d'allumina nella potassa caustica. L'alluminato di potassa infatti esposto all'aria si decompone, assorbe acido carbonico che converte la potassa in carbonato, e depone allumina idratata. Una tela pertanto imbevuta d'alluminato di potassa, esposta all'aria, si approprierà l'allumina che il predetto sale abbandona, mentre la potassa convertita in carbonato si potrà esportare colle lavature: la tela in tal maniera preparata sarà disposta a ricevere la tintura, quando s'immerga in un bagno tintoriale.

Su questi fatti, che sono i primi fondamenti dell'arte della tintura e dell'impressione sopra le tele, faremo ritorno in altra occasione.

Alluminio e cloro. Cloruro d'alluminio.
$Al^2Cl^3=1671$.

§. 622. — Si può ottenere cloruro d'alluminio anidro scaldando allumina pura anidra mescolata con carbone sottilmente diviso, in un tubo di porcellana in cui si conduce una corrente di gas cloro secco.

Due affinità concorrono alla produzione del risultamento ; la tendenza del cloro ad unirsi coll'alluminio, e l'affinità dell'ossigeno pel carbonio: emergono infatti da questa reazione ossido di carbonio e cloruro d'alluminio:

$$Al^2O^3 + 3C + 3Cl = Al^2Cl^3 + 3CO.$$

Il cloruro d'alluminio volatile a temperatura elevata vuol essere condensato per raffreddamento, e ricevuto in un recipiente asciutto, in cui si conserva chiuso, e sottratto interamente al contatto dell'aria.

Il cloruro d'alluminio anidro ha la seguente composizione in 100 parti:

Alluminio	20,47
Cloro	79,53
	100,00

Esso risulta pertanto da 2 eq. d'alluminio $=2\times171=342$ combinati con 3 eq. di cloro $=3\times443=1329$. Onde la sua formola deve essere Al^2Cl^3.

Si scioglie assai facilmente il cloruro d'alluminio entro l'acqua, e quando viene a contatto con essa stride come un ferro rovente, a cagione della ragguardevole elevazione di temperatura che è ingenerata dalla sua idratazione. L'acqua che lo scioglie prende una reazione acida assai forte. La soluzione non può essere evaporata senza decomposizione, la quale è accompagnata da svolgimento di vapori d'acido cloridrico. Se sciolgasi il cloruro d'alluminio in poca acqua, lo si può ottenere in cristalli, i quali contengono acqua di cristallizzazione.

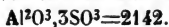
Si ottiene il cloruro d'alluminio per via umida saturando con acido cloridrico l'allumina idratata ottenuta per precipitazione.

Si forma cloruro d'alluminio quando ad una soluzione di solfato di allumina, o di solfato d'allumina e potassa (allume) si aggiunge cloruro di sodio. Il cloruro d'alluminio rimane in soluzione insieme col solfato di soda, e col solfato di potassa, se si adoperò l'allume.

Preparato a questo modo il cloruro d'alluminio s'impiega in quella preparazione dei cuoi che chiamasi *concia bianca*.

Allumina ed acido solforico.

§. 623. — L'acido solforico e l'allumina si combinano in molte e varie proporzioni, onde risultano il solfato neutro, e molti solfati basici, dei quali tuttavia non accenneremo che i più importanti.

Solfato neutro d'allumina.
$Al^2O^3,3SO^3=2142$.

§. 624. — L'allumina idratata precipitata di recente si discioglie facilmente nell'acido solforico; il liquido evaporato a conveniente grado di concentrazione fornisce il sale cristallizzato in lamelle incolore, trasparenti, di aspetto perlato, dotate di sapore dolcigno astringente, le quali contengono acqua di cristallizzazione.

Questo sale è solubilissimo nell'acqua (2 parti d'acqua sciolgono 1 parte di sale), è insolubile nell'alcool rettificato. La sua soluzione acquosa reagisce a modo degli acidi sulla tintura di tornasole (1). I suoi cristalli scaldati moderatamente, si liquefanno nella loro acqua di cristallizzazione, e deidratandosi si convertono in una massa porosa leggera, la quale più non si scioglie nell'acqua che assai lentamente.

Per continuato riscaldamento al calore rosso vivo, esso si decompone, perde l'acido solforico e si riduce in allumina anidra.

La composizione del solfato d'allumina anidro si rappresenta in 100 parti da

Allumina.	29,97
Acido solforico . . .	70,03
	100,00

La quale composizione si esprime dalla formola $Al^2O^3,3SO^3$, nella

(1) È questo uno dei molti casi nei quali un sale si ritiene per neutro, tuttochè abbia reazione acida sulla tintura di tornasole. La neutralità dei solfati si deduce dalla relazione di 3:1 tra l'ossigeno dell'acido e quello della base (vedi §. 369).

quale si scorge 1 eq. d'allumina combinato con 3 eq. d'acido solforico.

I cristalli di questo sale hanno composizione corrispondente alla formola $Al^2O^3,3SO^3+18HO$. Essi pertanto si compongono in 100 parti da

Solfato d'allumina . .	51,40
Acqua	48,60
	100,00

Il solfato d'allumina neutro è uno dei preparati chimici che ora hanno acquistato importanza nelle arti, ed è oggetto di fabbricazione speciale di cui parleremo a tempo opportuno; quando cioè descriveremo la fabbricazione industriale dei sali d'allumina.

Solfati basici d'allumina.

§. **625**. — Quando si fa digerire una soluzione concentrata di solfato neutro d'allumina con allumina idratata, il sale si appropria una proporzione di base eguale a quella che esso già possiede, e si converte per questo modo in un solfato basico detto *solfato bibasico di allumina*, la cui composizione si esprime dalla formola $2Al^2O^3+3SO^3$. Questo sale solubile nell'acqua si può per mezzo dell'evaporazione ottenere sotto forma di una massa gommosa, solubile ancora nell'acqua, ma che si decompone sia per la bollizione della soluzione, sia per l'addizione di maggior copia d'acqua: resta nella soluzione il solfato d'allumina neutro, e si precipita un nuovo sale, cioè il seguente:

Solfato d'allumina tribasico. — La formola di questo sale,

$$Al^2O^3,SO^3 \text{ ovvero } 3Al^2O^3,3SO^3,$$

ne rappresenta la composizione, risultante da equivalenti eguali di allumina e d'acido solforico. Esso forma una polvere bianca insolubile in cui tuttavia si contiene acqua di combinazione. Si può ottenere questo medesimo solfato precipitando il solfato neutro d'allumina con ammoniaca caustica.

Questo corpo incontrasi talvolta nel regno minerale (1) in cui d'altronde si rinvengono molti altri solfati basici, i quali si possono considerare siccome combinazioni del solfato neutro con allumina in diverse proporzioni; questi composti contengono sempre acqua combinata.

Solfato d'allumina e solfati alcalini. Allumi.

§. 626. — Il solfato d'allumina ha una grande tendenza ad unirsi con i solfati alcalini, e formare sali doppi, tra i quali si osserva una singolare analogia di composizione, e con essa identità di forme cristalline.

Di questi composti è tipo il doppio solfato d'allumina e di potassa, che è da lungo tempo conosciuto sotto il nome d'*allume* (2).

Solfato doppio d'allumina e potassa.

$$KO,SO^3+Al^2O^3,3SO^3+24HO=5931.$$

§. 627. — Quando ad una soluzione neutra di solfato di potassa si aggiunge una soluzione di solfato neutro d'allumina, e si abbandona il miscuglio al riposo, scorgesi che in seno al liquido si formano cristallini bianchi, trasparenti, di forma regolare ottaedrica. È facile, adoperando soluzioni non troppo concentrate, ed abbandonandole a

(1) Il minerale che rappresenta il solfato d'allumina tribasico chiamasi *websterite:* esso è composto in guisa che l'ossigeno dell'allumina, quello dell'acido solforico e quello dell'acqua, stanno tra di loro come 1 : 1 : 3. La sua formola è pertanto $Al^2O^3,SO^3,9HO$. Essa trovasi specialmente in Inghilterra.

(2) La denominazione d'allume si applica a tutti i composti i quali risultano dalla combinazione di un solfato neutro di un protossido, con un solfato neutro di un sesquiossido. La loro formola generica è adunque $MO,SO^3+M^2O^3,3SO^3$: si conoscono allumi nei quali l'allumina è sostituita da sesquiossido di ferro Fe^2O^3, da sesquiossido di cromo Cr^2O^3 ecc.

se stesse per lungo tempo, ottenere per questo modo cristalli di assai ragguardevole volume e di forme ben determinate.

Se le soluzioni sono molto concentrate, e specialmente se il loro miscuglio si agita e si scuote con un corpo duro, la formazione dei cristalli trovasi grandemente accelerata, e si ottiene allora una posatura d'aspetto polveroso, in cui non si può riconoscere forma cristallina che col mezzo del microscopio.

Questo corpo risulta dalla combinazione del solfato d'allumina col solfato di potassa, in tale proporzione che corrisponde esattamente ad 1 eq. del primo, ed 1 eq. del secondo; nell'atto della sua formazione esso prende una quantità determinata d'acqua la quale è rappresentata da 24 eq. Onde la sua formola $KO,SO^3+Al^2O^3,3SO^3+24HO$.

In 100 parti questo sale contiene:

Potassa	9,93
Allumina	10,82
Acido solforico . . .	33,72
Acqua	45,53
	100,00

L'allume di potassa trovasi bello e formato nel regno minerale in parecchie regioni ed in terreni diversi; alcune acque minerali ne contengono esse pure e lo forniscono per mezzo dell'evaporazione. Per lo più si prepara artificialmente l'allume per via di procedimenti chimici, i quali debbono essere diversi secondo la natura delle materie prime che a tale uso si possono destinare. L'estrazione dell'allume, e la sua fabbricazione saranno oggetto di studio speciale in altra parte di questo Manuale.

§. **628**. — Il solfato d'allumina e potassa (allume di potassa), è bianco, inodoro, di sapore dolcigno astringente; è solubile nell'acqua, assai più a caldo che a freddo.

100 parti d'acqua sciolgono a 0°, 3,29 parti d'allume di potassa, 9,52 a +10°, 22,01 a +30°, 30,92 a +50°, 90,67 a +70°, e 357,48 a +100°.

La soluzione ha reazione acida sulla carta di tornasole. I cristalli d'allume hanno forma di ottaedri regolari; spesso presentano gli spigoli e gli angoli smozzati. Per lo più essi non sono interamente trasparenti, ma si mostrano lattiginosi in qualche loro parte. Esposti

all'aria diventano polverosi alla superficie, perdendo una parte della loro acqua di cristallizzazione. Sotto l'azione del calore essi si fanno liquidi, e se quindi si abbandonano al raffreddamento, si solidificano, formando ciò che volgarmente si conosce sotto il nome d'*allume di rocca*. Se si continua e si rinvigorisce l'azione del calore, la massa fusa entra in bollizione, si fa spumosa, e si rigonfia dal vapore acquoso che spinge innanzi a sè la materia fatta tenace e vischiosa. Se l'operazione si eseguisce in un crogiuolo, il sale s'innalza sopra gli orli di questo a guisa di colonna fungosa, bianca, leggera e porosa (fig. 271). Se la calcinazione si protrae convenientemente, l'allume trovasi compiutamente deacquificato; esso prende allora il nome di *allume bruciato*, od *allume calcinato* (*alumen ustum*). Privato così della sua acqua di cristallizzazione, l'allume si mostra quasi insolubile nell'acqua, in cui tuttavia si scioglie quando vi dimori immerso per lungo tempo. L'allume finalmente, sottoposto a violenta e continuata calcinazione, si decompone in parte, e si risolve in un miscuglio d'allumina anidra, e di solfato di potassa che resiste al calore senza alterarsi. L'acido solforico del solfato d'allumina è pel calore interamente discacciato, in parte decomposto in acido solforoso ed ossigeno. Se poi a questo punto si continua il riscaldamento, il solfato di potassa si decompone a sua volta, somministrando acido solforoso ed ossigeno; l'allumina si unisce alla potassa e forma alluminato di potassa.

fig. 271

Un miscuglio di 3 parti d'allume di potassa, ed 1 parte di carbone sottilmente diviso (nero di fumo), scaldato in vaso chiuso si converte in quella sostanza che chiamasi piroforo di Homberg, il quale, quando viene in contatto dell'aria umida, spontaneamente si accende. Si prepara questo corpo scaldando il miscuglio sopraccennato entro un matracciuolo a collo stretto di cui si tiene il ventre immerso in un crogiuolo pieno di sabbia che si scalda in un fuoco moderato. Si sviluppano dal collo del matraccio gas infiammabili (ossido di carbonio); dopo alcuni minuti si chiude il collo del matraccio con un turacciolo, e si abbandona il crogiuolo a lento raffreddamento. Il piroforo è un miscuglio di carbonio diviso, d'allumina non decom-

posta, di bisolfuro di potassio e di potassa (1). Come corpo poroso esso condensa l'aria ed il vapore acquoso: quest'ultimo reagendo col solfuro di potassio ne determina l'accensione. Una troppo violenta e continuata calcinazione toglie al prodotto la proprietà di accendersi spontaneamente all'aria. La sua combustione è accompagnata da produzione d'acido solforoso, e d'acido carbonico. Il prodotto è un miscuglio di solfato di potassa, e d'allumina.

§. **629.** — Il solfato d'allumina e potassa è decomposto dalle basi potenti (potassa, soda, ammoniaca), le quali si possono sostituire all'allumina nella combinazione coll'acido solforico. Si ottiene in tal guisa un precipitato d'allumina idratata. Esso è pure decomposto da quei sali le cui basi fanno insieme coll'acido solforico sali insolubili, ed i cui acidi generano coll'allumina sali solubili (acetato, nitrato di piombo, acetato nitrato di barita, cloruro di bario). Misto con cloruro di sodio il solfato d'allumina e di potassa si converte in un misto di solfato di potassa, solfato di soda e cloruro d'alluminio. Su queste decomposizioni si fondano procedimenti industriali dei quali ci toccherà discorrere in altre occasioni.

§. **630.**—Quando ad una soluzione di solfato d'allumina e di potassa si aggiunge a piccole porzioni una soluzione di potassa caustica, o di carbonato di potassa, si osserva che al primo contatto dei due liquidi si genera un precipitato d'allumina, il quale per mezzo dell'agitazione in seno alla soluzione si ridiscioglie. Continuando l'addizione della soluzione alcalina si giunge ad un punto, a cui il precipitato si fa permanente. Se a questo segno si filtra il liquido, e lo si abbandona all'evaporazione, si ottengono cristalli dei quali la composizione è diversa da quella dell'allume, in quanto che l'allumina vi si trova unita a 2|3 soltanto dell'acido solforico che con essa era primitivamente combinato. L'allumina ridotta così allo stato di solfato basico $Al^2O^3,2SO^3$, sta in combinazione con 1 eq. di solfato di potassa, e con acqua di cristallizzazione. In egual modo si può ottenere l'allume cristallizzato in cubi facendo digerire ad una temperatura inferiore a $+40°$ una soluzione d'allume ottaedrico con allumina idratata precipitata di recente. Una parte di questa si discioglie nel liquido, il quale poi per mezzo dell'evaporazione lenta abbandona cristalli di forma cubica regolare.

(1) Secondo alcuni il piroforo è un miscuglio di carbone, allumina, solfo e potassio.

L'allume cubico è esso pure assai solubile nell'acqua, non ha, come l'allume ottaedrico, reazione acida, e perciò opera sulle materie coloranti (della robbia, della coccioniglia ecc.) in modo assai diverso da quello dell'allume ottaedrico, il quale ha reazione schiettamente acida (1).

La soluzione d'allume cubico, si conserva limpida quando si fa, e si mantiene a temperatura che non superi quella di +40° all'incirca. Se si eccede questo limite, essa s'intorbida e depone un precipitato di cui diremo tra poco, e che è un allume più ricco in allumina che non è l'allume cubico stesso. Se si filtra il liquido così mutato e si sottopone a raffreddamento od a lenta evaporazione, se ne ricavano cristalli d'allume, la cui forma è costantemente l'ottaedrica, e che ha la medesima composizione e le medesime reazioni dell'allume ordinario. Resta pertanto provato che l'allume cubico è un composto instabile in presenza dell'acqua sotto l'influenza di temperatura superiore a +40°.

Allorquando si fa digerire una soluzione d'allume ordinario (ottaedrico), con un'eccedenza d'idrato d'allumina a temperatura non superiore a +40° e si continua l'operazione per lungo tempo, si precipita dalla soluzione la totalità dell'allumina sotto forma di un sale micaceo, di aspetto polveroso, insolubile nell'acqua, insipido, in cui la quantità dell'allumina relativamente a quella dell'acido solforico è maggiore che non è nell'allume cubico. A questo composto si dà il nome d'*allume di potassa alluminato*, o d'*allume saturato dalla sua terra*.

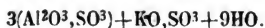
Qual sia la composizione di questo corpo, è cosa non ancora ben determinata dai chimici. Sembra tuttavia che esso risulti dalla com-

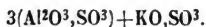
(1) Nel preparare l'allume cubico, sia col precipitare l'allumina per mezzo del carbonato di potassa o di soda, sia col far digerire la soluzione d'allume ottaedrico sopra l'allumina idratata, si può ottenere o puro allume cubico, od un miscuglio d'allume cubico e di ottaedrico. In quest'ultimo caso si ottengono coll'evaporazione lenta della soluzione cristalli nei quali si scorgono la forma ottaedrica e la cubica ad un tempo, sia in cristalli diversi, sia nei medesimi cristalli per via di modificazioni che accennano al passaggio dall'una forma all'altra. Sembra inoltre che una piccola proporzione d'allume cubico (basico) formatosi in seno ad una soluzione di allume ottaedrico, basti a far si che questo nel rappigliarsi in cristalli rivesta la forma di cubo. Dal qual fatto probabilmente si spiega come alcuni chimici considerino i due allumi siccome dotati della medesima composizione.

binazione di 1 eq. di solfato di potassa neutro (KO,SO^3) con 3 eq. di solfato tribasico d'allumina $3(Al^2O^3,SO^3)$, e con 9 eq. d'acqua. La sua composizione pertanto risulterebbe in 100 parti da

Potassa	10,65
Allumina.	34,84
Acido solforico . . .	36,18
Acqua	18,33
	100,00

e si esprimerebbe colla formola

$$3(Al^2O^3,SO^3)+KO,SO^3+9HO.$$

L'ispezione di questa formola fa scorgere in qual modo risulti cotesto allume dalla reazione dell'allume ottaedrico sull'allumina; infatti basta all'allume ordinario $(Al^2O^3,3SO^3)+KO,SO^3$ aggiungere 2 eq. d'allumina $2(Al^2O^3)$ per ottenere il summenzionato composto

$$3(Al^2O^3,SO^3)+KO,SO^3.$$

Nella stessa guisa poi che il sale tribasico si separa dall'allume cubico, così esso può ripristinarlo quando lo si faccia reagire con l'allume ottaedrico. La soluzione di quest'ultimo discioglie facilmente l'allume tribasico, e si converte in una soluzione d'allume cubico, purchè la reazione non si effettui a temperatura superiore a $+40^\circ$, a cui l'allume cubico si decompone.

L'allume tribasico di cui abbiamo indicata la produzione e la composizione si trova in natura, ed i mineralogi la nomarono *pietra d'allume* od *alunite*. Essa si mostra ora amorfa e compatta, ora cristallizzata in romboedri acuti, ora conformata in fibre parallele o raggiate; talvolta in istrati concentrici gli uni agli altri sovrapposti; spesso cavernosa, semi-trasparente: i suoi cristalli hanno quell'aspetto che i mineralogi chiamano *grasso;* il suo colore varia tra il bianco, il giallo, il grigio, il bruno: il suo peso specifico sta tra 2,60 e 2,74. Questa naturale produzione ha durezza alquanto inferiore a quella del vetro. Sottoposta all'azione del calore fornisce acqua, e dopo la torrefazione si mostra parzialmente solubile. La soluzione che se ne ottiene presenta tutti i caratteri di una soluzione d'allume ordinario.

Si rinviene l'alunite in parecchie regioni. È celebre la miniera di

questa sostanza che esiste alla Tolfa negli Stati Pontificii (1). Altri depositi se ne conoscono a Montione nel ducato di Piombino, nella solfatara presso Napoli, dov'essa si forma continuatamente dall'azione delle emanazioni solfuree sopra roccie alluminifere contenenti potassa.

L'Ungheria, la Francia (Mont d'Or), la Grecia, posseggono esse pure depositi d'alunite.

La composizione di questa specie mineralogica può considerarsi come identica a quella dell'allume tribasico di cui abbiamo tenuto discorso. L'analisi dell'alunite cristallizzata, istituita da Cordier, ha dato i seguenti risultamenti:

Potassa	10,377 0|0
Allumina	39,533
Acido solforico	35,263
Acqua	14,827
	100,000

la differenza tra questi numeri, e quelli che abbiamo più sopra allegati siccome esprimenti la composizione dell'allume tribasico, si può ritenere come dipendente da mescolanza di alquanta allumina in eccedenza (2).

(1) Fu questa la prima miniera di pietra d'allume scoperta in Europa, e lo scopritore ne fu un genovese, Giovanni di Castro, il quale studiato avendo nella Siria la fabbricazione dell'allume, vide che le materie colà impiegate aveano grande analogia colla terra della tolfa, ch'egli quindi riconobbe applicabile alla medesima fabbricazione.

(2) Questa supposizione viene avvalorata dalle analisi di diverse qualità d'alunite istituite da chimici diversi, e delle quali diamo qui i risultamenti.

Composizione delle aluniti	Tolfa Vauquelin	Tolfa Klaproth	Ungheria Klaproth	Montione Descotils	Mont d'Or Cordier
Acido solforico	25,0	16,5	12,05	35,6	27,5
Allumina.	43,9	19,0	15,15	40,6	31,8
Potassa.	5,1	4,0	2,10	13,8	5,8
Acqua	4,0	3,0	7,10	10,5	3,7
Silice	24,0	56,5	62,05	»	28,4
Ossido di ferro	»	»	»	»	1,4
Perdita.	»	1,0	1,77	»	1,6

L'alunite è sostanza di molto valore essendochè per semplici operazioni di torrefazione e lisciviamento, se ne ricava l'allume di Roma di cui si conserva ancora la rinomanza siccome di ottimo prodotto, tuttochè ora generalmente gli si sostituisca l'allume artificiale preparato per diverse guise che a suo tempo descriveremo.

§ **631.**—L'allume è corpo di cui le arti si avvantaggiano frequentemente. L'arte tintoria trova in questo sale, ed in quelli che col suo mezzo si possono ottenere, i migliori mordenti e più frequentemente usati, col mezzo de' quali si fissano i colori sopra le stoffe: l'arte del conciatore si vale dell'allume per la preparazione di alcune specie di cuoi e pelli. È l'allume impiegato nella fabbricazione della carta per la preparazione della colla che si mesce alla pasta, sia che a tal uopo si adoperi il sapone di resina, sia che si adoperi la gelatina. Usasi l'allume altresì ad impedire la putrefazione della colla forte, nel che esso opera come sostanza antisettica. E come antisettico è pure impiegato questo medesimo sale per la conservazione dei cadaveri, al quale scopo si schizza entro una delle arterie maggiori una soluzione di esso, la quale penetra per le diramazioni arteriose entro tutti i tessuti; questi così preparati si conservano per lungo tempo immuni d'alterazione.

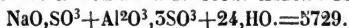
Nella preparazione delle sostanze grasse animali si ricorre all'allume per determinare il corrugamento e la precipitazione delle membrane, che si trovano sospese entro le accennate sostanze già portate a fusione.

L'allume aggiunto anche in piccola proporzione ad un'acqua che tenga in soluzione anche poco carbonato di calce, e sia inoltre torbida per materie sospese, vi produce immediatamente un precipitato di allumina idratata, il quale trascina con sè quanto è sospeso nell'acqua, sicchè questa in breve si rende limpidissima. Questo modo di chiarificazione venne impiegato in Egitto per rendere limpide le acque del Nilo, in Francia per le acque della Senna. Se la quantità dell'allume non eccede quella che può essere decomposta dal carbonato di calce, non è a temersi che resti nell'acqua una parte di esso non decomposta, per la quale l'acqua si renda inetta agli usi domestici. La proporzione che fu consigliata da Darcet è di 1|4 ad 1|2 per 1000 d'acqua.

L'allume ha inoltre molti altri usi, così esso serve alla preparazione delle lacche colorate, alla fabbricazione del gesso alluminato e

gesso duro, ad alcune operazioni di oreficeria, ecc. ecc. delle quali molte applicazioni di questo sale diremo mano mano che l'occasione ci si parerà d'innanzi.

Solfato di Allumina e di Soda. Allume di Soda.

$NaO,SO^3+Al^2O^3,3SO^3+24,HO.=3729.$

§. **632.** — Si ottiene facilmente questo doppio sale, chiamato *allume di soda*, aggiungendo ad una soluzione di solfato di allumina una soluzione di solfato di soda, quindi abbandonando il liquido alla evaporazione spontanea. — Trovasi naturalmente formato questo sale a Tschermig in Boemia, mescolato con una lignite, e nell'isola Milo (Arcipelago della Grecia), sotto forma di efflorescenze che si mostrano alla superficie di terreni soggetti ad esalazioni volcaniche.

Si ottiene accidentalmente nella preparazione dell'allume di potassa, quando per fabbricar questo s'impiegano soluzioni di sali alcalini, nei quali la potassa trovasi mista con soda. Questo sale è assai più solubile dell'allume di potassa: esso infatti si scioglie a +13°, in 2,14 volte il suo peso d'acqua, ed in un peso d'acqua eguale al suo alla temperatura della bollizione. Esso è insolubile nell'alcool assoluto, cristallizza dalle soluzioni acquose prendendo la forma ottaedrica come l'allume di potassa. I cristalli si mostrano efflorescenti quando si conservano in un'atmosfera secca; a +40° o +50°, essi perdono la loro trasparenza, senza però cadere in polvere, e perdono acqua di cristallizzazione; sotto l'influenza di più elevata temperatura essi si comportano come i cristalli di allume di potassa.

La composizione di questo allume, rappresentata dalla formola soprallegata, corrisponde ai seguenti numeri:

Soda	6,75
Allumina	11,21
Acido solforico	34,91
Acqua	47,13
	100,00

dall'ispezione dei quali e dal loro confronto con quelli che abbiamo

addotti (§. 627) come esprimenti la composizione dell'allume di potassa, si deduce, che quest'ultimo è alquanto meno ricco in allumina che l'allume di soda. Questa considerazione, e quella ancora del maggior costo della potassa in confronto della soda, avrebbero già a quest'ora persuaso i manifattori a ricorrere piuttostochè all'allume di potassa a quello di soda, se non si fossero incontrate difficoltà nel preparare quest'ultimo, e specialmente nel farlo cristallizzare. In questi ultimi tempi questo argomento trasse l'attenzione dei chimici, e noi diremo delle loro ricerche quando tratteremo di proposito della fabbricazione degli allumi.

Solfato d'Allumina e d'Ammoniaca. Allume ammoniacale.

$$AzH^3,HO,SO^3+Al^2O^3,3SO^3+24HO=5667.$$

§. **633**. — Se ad una soluzione di solfato di allumina ($Al^2O^3,3SO^3$) si aggiunge una soluzione di solfato d'ammoniaca (AzH^3,HO,SO^3), si ottiene ben tosto un precipitato analogo a quello che nella medesima soluzione di solfato di allumina genererebbe il solfato di potassa.

Quando la precipitazione succeda lentamente, si osserverà senza difficoltà che il precipitato è cristallino, ed è costituito da piccoli ottaedri.

La composizione di questi in cento parti risulta come segue:

Ammoniaca (AzH^3) .	3,75
Allumina	11,33
Acido solforico . . .	35,29
Acqua	49,63
	100,00

Essi sono pertanto alquanto più ricchi di allumina che i cristalli di allume di potassa, a cui tuttavia così fattamente si assomigliano che non possono differenziarsene senza un saggio analitico.

Sotto l'azione del calore questo allume si comporta in sul principio come il solfato di allumina e potassa, perdendo acqua di cristallizzazione; ma a temperatura elevata esso si decompone, fornisce

acido solforico, solfato di ammoniaca ed acqua, talchè quando la calcinazione si protragga convenientemente ed a temperatura bastantemente elevata, esso si converte per intero in allumina pura anidra. Quando ad una soluzione di allume d'ammoniaca si aggiunge ammoniaca liquida fintantochè il precipitato ottenuto più non si ridisciolga, si ottiene un allume analogo all'allume bibasico di potassa, di cui abbiamo detto più sopra (§. 630). Una maggiore proporzione di ammoniaca vi genera un allume tribasico, simile quanto alla composizione ed alle sue reazioni all'allume alluminato di potassa (§. 630).

§. **634.**—L'allume d'ammoniaca si prepara con facili procedimenti in quantità ragguardevolissime in sostituzione dell'allume di potassa, di cui fa le veci nell'arte tintoria, nella fabbricazione delle lacche colorate, e va dicendo. A riconoscerlo e distinguerlo da quest'ultimo gioverà ricorrere a questo semplicissimo sperimento, che consiste nel mescere alquanto del sale polverizzato con un poco di potassa caustica; scaldando il miscuglio sarà facile il riconoscere che se ne sprigiona ammoniaca.

Alla preparazione industriale dell'allume ammoniacale si destina ora l'ammoniaca che si ricava dalle acque di condensazione delle officine a gas, ora l'orina putrefatta, ecc. Dei particolari di questa fabbricazione si dirà a tempo opportuno.

Allumina ed acido silicico. Silicati di allumina. Argille.

§. **635.** — L'allumina trovasi in natura combinata chimicamente colla silice in molti minerali, i quali ora hanno forma cristallina, ora sono amorfi; gli uni sono anidri, altri contengono acqua di cristallizzazione. Le proporzioni poi fra la silice e l'allumina variano assai in questi composti, siccome vedrassi tra poco.

Le specie mineralogiche cristallizzate sono di poco momento per noi; quindi basterà l'aver accennate quelle che si conoscono sotto i nomi di *disteno*, o *cianite*, di *sillimanite*, di *chiastolite*, ecc.

§. **636.** — Più importanti pel nostro scopo sono quegli altri silicati i quali, privi di struttura cristallina, e dotati di speciali proprietà,

delle quali diremo tra breve, si conoscono sotto il nome generico di *argille*. Queste sono da considerarsi siccome i residui di rocce di antica formazione, alterate e scomposte in parte per opera degli agenti naturali: questa loro generazione è bene spesso provata all'evidenza dall'aspetto col quale esse si presentano, e dalla loro giacitura; non è raro infatti lo scontrare in natura l'argilla già bella e formata, ed accanto ad essa la roccia che le è madre in via di alterazione; e seguendo questa si può spesso riconoscere come essa strettamente si unisca alla roccia medesima non ancora alterata. Si può adunque dire che la produzione delle argille è un fatto geologico, di cui abbiamo esempi recenti ed a noi contemporanei.

§. **637**. — I silicati d'allumina o le argille hanno alcuni caratteri comuni, pei quali, malgrado che la loro composizione non sia per tutte la stessa, esse si riuniscono naturalmente in un solo gruppo. 1° Esse sono amorfe, costituite da particelle di piccol volume, poco aderenti le une alle altre, e facili a separarsi e distaccarsi per mezzo dell'acqua, nella quale esse si spappolano senza difficoltà, e si stemprano, formando con essa una pasta grassa, tenace, la quale gode della proprietà (in grado non sempre eguale) che chiamasi la *plasticità*, mercè cui esse possono configurarsi a capriccio, ricevere impronte, modellarsi, ecc. 2° Impastate con acqua esse ritengono questo liquido più o meno ostinatamente, lo perdono in parte colla essiccazione, e si induriscono e si ristringono a minore volume. Sottoposte all'azione di calore elevato esse prendono durezza tanto più manifesta quanto più alta è la temperatura a cui soggiaciono, per modo che esse si possono rendere capaci di scintillare sotto il cozzo dell'acciarino. Private interamente d'acqua, ristrette nel loro volume ed indurite, esse non sono più capaci nè di stemperarsi nell'acqua, nè tanto meno di far con essa una pasta tenace e plastica. 3° Resistono alle più elevate temperature che noi possiamo produrre nei nostri forni senza fondersi; questa qualità appartiene ai silicati di allumina puri: la presenza di quantità, non sempre ragguardevoli, di carbonato di calce, ossido di ferro, ecc. le rende più o meno fusibili. Abbiamo già detto che l'allumina è di per sè infusibile alle più elevate temperature, delle quali ci valiamo nelle arti. Se ad essa aggiungiamo o calce sola, o sola silice, otteniamo miscugli i quali conservansi infusibili: per l'incontro se all'allumina aggiungiamo ad un tempo calce e silice in convenienti proporzioni, il miscuglio si mostra fusibile e

tanto più quanto più le proporzioni si avvicinano alle seguenti:

Allumina	parti	1
Calce	»	1
Silice	»	3

Se la proporzione della silice si accresce, il miscuglio prende nuovamente un minor grado di fusibilità; esso si mostra infusibile quando gli si aggiungono 5 parti di silice.

Diconsi *grasse* le argille, nelle quali abbonda l'allumina, e scarseggia la silice. Coteste terre mostrano, quando s'impastano con acqua, un grado ragguardevole di tenacità; nella essiccazione si restringono grandemente e si fendono; l'essiccazione loro è lenta e difficile, sotto la cottura esse si sformano. Se ad una argilla grassa si aggiunge sabbia silicea, o quarzo polverizzato, si diminuisce in essa la proprietà di restringersi, sia per l'essiccamento, sia per la cottura. Così modificata dall'arte, o dalla natura, l'argilla prende l'epiteto di *magra*. Eguale effetto produce l'addizione di una proporzionata quantità della medesima argilla preventivamente sottoposta a forte calcinazione, e ridotta quindi in polvere (cemento).

Tutte le argille hanno comune la proprietà di assorbire (quando sono state seccate) con molta energia l'acqua. Per questa ragione esse, applicate alla lingua, vi aderiscono.

Le argille comuni contengono bene spesso materiali diversi mescolati, i quali ne modificano sensibilmente le proprietà. Spesso esse contengono selce in eccedenza e non combinata, la quale colla sua presenza diminuisce la loro plasticità e tenacità: esse contengono frequentemente ossidi di ferro; il protossido di questo metallo le colora in grigio azzurro, o verde. Il medesimo ossido, ed il sesquiossido di ferro, fanno sì che le argille si colorino in rosso più o meno intenso per la cottura: essi poi loro danno un grado di fusibilità che non avrebbero se fossero pure.

Non è raro che le argille contengano solfuro di ferro (pirite); sotto la calcinazione questo si decompone e si converte in ossido di ferro da cui si cagionano fessure, ecc.

Frequente è nelle argille la mescolanza del carbonato di calce: si riconosce facilmente la presenza di questo corpo all'effervescenza che l'argilla fa, quando spappolata dapprima con acqua, e ridotta

in poltiglia liquida, si mesce con alquanto acido cloridrico, e quando nel liquido così ottenuto e reso limpido colla filtrazione si versa ossalato d'ammoniaca, che vi cagiona un pronto precipitato di ossalato di calce. Il carbonato di calce cagiona fusibilità nelle argille. Il carbonato di magnesia dà alle argille un grado considerevole di plasticità, senza renderle più fusibili. Finalmente non mancano argille contenenti residui di corpi organici vegetali: questi nella cottura si distruggono e lasciano pori o vani nella massa.

Da questa breve esposizione chiaramente apparisce come la parola *argilla* sia applicabile a corpi, i quali o per la proporzione dei loro componenti, o per la mescolanza di materie straniere grandemente differiscono gli uni dagli altri. Questi corpi tuttavia si possono ridurre a gruppi naturali, o categorie, delle quali gioverà dire partitamente esponendone le proprietà e la composizione. Le nozioni che qui daremo in modo generico ci gioveranno quindi grandemente, quando ci applicheremo allo studio delle manifatture, alle quali prestano le argille stesse la materia prima.

Brogniart divise le argille in 4 categorie. La prima è delle argille le quali resistono a temperature elevatissime senza fondersi, e chiamansi perciò *argille apire* o *refrattarie*: la seconda riunisce quelle argille che sotto l'azione del calore si fondono più o meno facilmente, e chiamansi *fusibili*; la terza comprende quelle che contengono carbonato di calce, e diconsi *argille calcari* od anche *effervescenti*, perchè fanno effervescenza cogli acidi: la quarta finalmente comprende le argille che contengono ossido di ferro, e prendono la denominazione di *ocracee*.

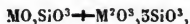
Argille refrattarie.

§. 638. — 1° *Il caolino.* I caolini si presentano in masse terrose, di colore bianco schietto, talvolta con una tinta grigia o leggermente cerulea quale quella del latte, facili a triturarsi. Sono essi tutti il risultamento, o per meglio dire il residuo della decomposizione di rocce di antica formazione, e d'indole feldspatica (1), quali sono i *graniti*, i *gneiss*, le *sieniti*, i *porfidi*, ecc. Tutti i caolini pertanto, oltre alla parte loro essenziale, argillosa (plastica), la quale è una combinazione di silice allumina ed acqua, contengono ancora in istato di mescolanza pezzi di roccia primitiva non decomposta, e silicati diversi (di calce, di magnesia), e silice libera, i quali corpi difficilmente, e solo imperfettamente si possono separare per mezzi meccanici, come ad esempio colla levigazione.

Pertanto nei caolini noi troviamo commisti frantumi dei feldspati medesimi che li generarono, e che resistettero alla decomposizione, ed insieme frantumi delle altre specie mineralogiche, le quali stavano meccanicamente unite coi feldspati nella roccia primitiva, quale è il quarzo, il quale si presenta nel caolino sotto forma di sabbia a grani più o meno voluminosi. Finalmente nei caolini trovasi una più o meno grande proporzione di silice isolata, sommamente divisa proveniente dalla decomposizione dei silicati delle basi alcaline, contenuti nei feldspati che si decomposero per generarli. La silice che trovasi in tale stato, si distingue, siccome già dicemmo altra volta (§. 331) per la sua solubilità.

Quando pertanto si sottopone alla levigazione il caolino naturale quale la natura il presenta, se ne separa la parte più tenue, più sottile e leggera, in cui è un miscuglio di silicato di allumina e di silice divisa e solubile. Quest'ultima può separarsi col mezzo del seguente

(1) Chiamansi feldspati alcuni silicati doppi, dei quali diremo più sotto; essi hanno tutti un'analoga composizione, la quale si esprime colla formola generica

$$MO,SiO^3+M^2O^3,3SiO^3,$$

nella quale M indica un metallo. La prima parte di questi doppi silicati è un silicato di un ossido alcalino, la seconda è un silicato di un sesquiossido, che è essenzialmente l'allumina, a cui può trovarsi sostituito in parte il sesquiossido di ferro.

procedimento analitico. Si fa bollire col caolino, per un minuto od un minuto e mezzo, una soluzione di potassa che abbia la densità di 1,075, e contenga perciò circa 20 0|0 di potassa. Separata la soluzione, e lavato con acqua il residuo, si può in questo determinare la proporzione di silice e di allumina che vi si trovano in combinazione, trattandolo successivamente con acido solforico, e con soluzione di potassa caustica. L'acido solforico toglie l'allumina, e lascia la silice divisa ed in uno stato in cui facilmente viene disciolta dalla potassa. Quanto v'era ancora di feldspato non decomposto o di quarzo misto colla parte argillosa, rimane come residuo di queste reazioni successive.

Da quanto fu detto intorno al modo di generarsi del caolino dalla decomposizione dei doppi silicati si spiega come avvenga che non tutti i caolini abbiano la medesima composizione, e come varia riesca la composizione sua nei diversi punti della medesima vena. Può infatti la decomposizione dei feldspati essere più o meno innoltrata, il che dipende dalla più o meno continuata azione degli agenti di decomposizione, e dalle diverse circostanze nelle quali questa si opera. Di qui le differenze di risultamenti ai quali pervennero i chimici, che sottoposero all'analisi i caolini anche provenienti dalla stessa miniera.

Poniamo qui in un quadro le composizioni di molti caolini che furono analizzati da Brogniart e Malaguti, e nel quale è indicata la proporzione che essi contengono: 1° di materie straniere non plastiche; 2° di materie plastiche costituenti essenzialmente la loro parte argillosa; 3° la formola chimica a cui corrisponde la composizione del silicato d'allumina che essi rappresentano.

	PARTE NON PLASTICA				ACIDO
Numero	Residui di roccia, insolubili nella potassa e negli acidi	Calce, magnesia e potassa	Calce, magnesia e soda	Ferro e manganese	Separabile colla potassa
1	9,76	1,33	—	tracce	10,98
2	8,96	1,80	—	»	2,67
3	24,87	1,56	—	»	7,79
4	4,30	1,55	—	»	10,19
5	48,00	—	—	1,23	6,62
6	4,50	2,85	tracce	0,56	9,71
7	26,42	1,13	—	tracce	7,13
8	34,44	1,57	—	»	7,17
9	18,00	0,69	—	»	1,76
10	12,33	0,60	tracce di soda	»	9,10
11	43,84	—	—	»	4,44
12	0,74	0,95	—	»	2,40
13	13,36	0,54	0,93	—	7,04
14	0,11	—	—	—	3,72
15	5,64	0,88	—	tracce	6,48
16	34,99	—	—	—	9,39
17	33,32	0,71	—	tracce	1,82
18	9,67	1,39	—	»	2,43
19	28,63	1,13	—	»	4,95
20	8,14	3,21	—	»	1,16
21	19,63	0,60	tracce di soda	»	1,27
22	27,30	3,98	—	1,31	0,67
23	30,40	1,83	—	0,56	1,00
24	22,81	1,14	0,72	tracce	12,23
25	—	—	0,50	»	14,37
26	42,00	1,24	—	0,48	9,07
27	24,64	6,33 KO	—	tracce	—
28	68,18	3,08	—	0,43	—
29	24,64	4,32	—	3,37	5,09
30	5,33	1,80	—	tracce	?
31	—	—	0,68	»	7,32

PARTE PLASTICA			
SILICICO			FORMOLA
Combinato colla allumina	Allumina	Acqua	della parte plastica
31,09	34,65	12,17	$Al^2O^3, SiO^3 + 2aq.$
37,24	36,37	12,94	id.
25,14	29,88	10,73	id.
34,07	36,81	12,74	id.
17,32	21,14	7,42	id.
36,77	37,38	12,83	id.
25,35	29,45	10,50	id.
21,44	25,75	9,60	id.
34,22	34,12	11,01	id.
31,68	34,16	12,10	id.
21,66	22,50	7,55	id.
41,72	40,61	13,56	id.
31,53	34,99	12,52	id.
36,90	43,93	14,62	id.
36,77	37,38	12,83	id.
20,34	25,59	8,94	id.
27,60	25,00	9,80	$4Al^2O^3,5SiO^3 + 8aq.$
39,88	34,51	12,09	$3Al^2O^3,4SiO^3 + 6aq.$
29,03	26,66	9,55	id.
43,87	32,24	11,36	$2Al^2O^3,3SiO^3 + 4aq.$
45,36	24,06	8,74	$Al^2O^3,2SiO^3 + 2aq.$
38,48	20,92	7,26	id.
25,67	15,17	5,22	id.
20,46	35,01	12,12	$3Al^2O^3,2SiO^3 + 6aq.$
28,75	33,00	23,00	$Al^2O^3, SiO^3 + 4aq.$
18,15	20,00	9,03	$2Al^2O^3,2SiO^3 + aq.$
37,07	25,28	6,64	$2Al^2O^3,3SiO^3 + 2aq.$
13,72	9,80	2,62	$2Al^2O^3,3SiO^3 + 3aq.$
30,52	22,33	9,70	$2Al^2O^3,3SiO^3 + 5aq.$
45,07	38,15	9,69	$2Al^2O^3,3SiO^3 + 3aq.$
21,98	47,83	22,23	$4Al^2O^3,2SiO^3 + 11aq.$

§. **639**. — Dai numeri e dalle formole allegate nella tavola precedente (1), si deduce che la composizione della parte argillosa contenuta nei diversi caolini non ha una composizione costante; la più frequente tra queste varietà ha la composizione corrispondente ad un silicato tribasico di allumina (Al^2O^3,SiO^3). Nelle altre varietà trovasi una maggiore quantità di silice; in due sole (N. 21 e 31) il numero degli equivalenti dell'allumina, supera quello degli equivalenti della silice. Quanto all'acqua il numero dei suoi equivalenti è nei primi 24 numeri doppio di quello degli equivalenti di allumina, negli altri in generale è maggiore, in un solo (N. 26) è minore, nel N. 27 gli è uguale.

La parte argillosa dei caolini, tolta la silice solubile, si mostra insolubile negli acidi cloridrico e nitrico: col mezzo della bollizione continuata in una soluzione di potassa essa forma un doppio silicato, il quale è tanto più solubile quanto maggiore fu la proporzione di potassa impiegata. Egualmente si rende solubile il silicato d'allumina dei caolini, quando si fonde insieme con potassa caustica. La massa fusa si scioglie nell'acqua, e nella soluzione si rinvengono in combinazione coll'alcali tanto la silice quanto l'allumina. Oltreacciò il silicato di allumina idratato dei caolini, scaldato a temperatura tale che ne discacci l'acqua combinata, si mostra solubile, in parte almeno, negli acidi, ai quali cede l'allumina. La calcinazione poi spinta fino al calore rosso rende il medesimo silicato inattaccabile dagli acidi.

§. **640**.—Le proprietà più essenziali della parte argillosa dei caolini, per le quali questa sostanza ha gran pregio nelle arti, sono la plasticità ed il suo modo di comportarsi sotto l'azione del calore. Impastata con

(1) Nomi dei luoghi di provenienza degli accennati caolini:

1. St-Prieur presso Limoges, 2. Clos de Madame (Allier), 3. Chabrol (Puy du Dome), 4. Plymton (Devonshire), 5. Borgomanero (Piemonte), 6. Rama presso Passau (Baviera), 7. Auerbach (id.), 8. Diendorf (id.), 9. Aue presso Schneeberg, 10. Sedlitz presso Meissen, 11. Morl presso Halle), 12 Münchshof presso Carlsbaden, 13. Isola Bornholm (Svezia), 14. Oporto (Portogallo), 15. Sargadelos (Galizia), 16. Newcastle (Delaware), 17. Kaschna presso Meissen, 18. Pieur presso Cherbourg, 19. Zetlitz presso Carlsbaden, 20. Chiesi (Elba), 21. Breage (Cornovaglia), 22. Schletta presso Meissen, 23. Prinzdorf (Ungheria), 24. Wilmington (Delaware), 25. Louhossoa presso Bajonna, 26. Mercus (Arriége), 27. Tretto presso Schio, 28. China, 29. Mende (Lozere), 30. Sosa presso Johanngeorgenstadt, 31. Risanski in Russia.

acqua essa forma una massa porosa, la quale per l'essiccamento a temperatura ordinaria perde una gran parte dell'acqua interposta, rimanendovi quella che gli è combinata. Per l'essiccamento, a temperatura ancor molto lontana dal calore rosso, la massa si ristringe, facendosi i suoi pori angusti; essa prende maggior densità, e tal resistenza che più non è possibile comprimerla o modellarla: ritiene essa pertanto la forma sua, tuttochè facilmente con mezzi meccanici si possa tagliare, limare, ecc.; in tale stato essa è ancora suscettibile di rammollirsi nell'acqua e spappolarvisi riprendendo la primitiva sua plasticità. Al calore rosso, ed anche a quelle maggiori temperature che possiamo ottenere nei forni delle officine, essa resiste senza fondersi, e tutt'al più si rammollisce in guisa da rendersi pieghevole: le sue particelle si agglutinano e si fanno aderenti le une alle altre per guisa, che la massa dopo il raffreddamento si mostra dura e sonora, incapace perciò di più spappolarsi nell'acqua, porosa tuttavia, sicchè immersa in un liquido lo assorbe con grande prontezza.

L'azione del calore progressivamente crescente sul caolino ha per effetto un proporzionato ristringimento della sua massa, e ristringimento dei suoi pori, ed insieme un accrescimento della sua durezza e della sua densità. Quanto alla densità è tuttavia da osservarsi che se essa realmente si accresce di continuo coll'elevarsi della temperatura ogni qualvolta si consideri la massa intera insieme coi pori, non è così se si pone mente alle mutazioni della materia stessa senza pori. Laurent ha ciò dimostrato sperimentalmente, siccome risulta da questo quadro.

Alla temperatura di	100°	150°	500°	Al rosso ciliegia	Al rosso vivo	al rosso-bianco debole	al rosso-bianco intenso
1 pollice cubico ridotto in polvere pesò grammi....	58,58	39,52	40,61	42,17	41,24	39,05	38,74

Si scorge da questo quadro che la pasta di caolino, seccata a 100° diminuisce rapidamente di densità nel primo riscaldamento, quando

l'acqua si comincia a discacciare, che cresce in densità andando gradatamente al calore rosso vivo, e che da questo punto procedendo a più alte temperature perde quella densità che avea acquistata.

Le particelle adunque del caolino a cagione di elevate temperature a vece di restringersi si dilatano, esse si avvicinano contemporaneamente le une alle altre, chiudendo i pori che prima le separavano; la qual cosa ha per conseguenza che la massa totale di fatto prenda densità maggiore e sempre crescente, e si restringa, il qual fatto si chiama appunto il *ristringimento* (*Retrait* dei francesi, *Schwindung* dei tedeschi).

§. **641**.—La maniera di comportarsi delle argille, nelle circostanze che vennero più sopra accennate, deve soffrire ragguardevoli mutazioni quando vengono ad unirsi in mescolanza sostanze straniere dotate di proprietà diverse dalle sue. Queste sostanze sono, o i resti non ancora decomposti della roccia primitiva da cui ebbe origine il caolino, (quali il feldspato, la silice, ecc.) e questo caso è quello appunto cui presentano i caolini che si rinvengono nel luogo stesso della loro produzione; ovvero sono straniere al caolino, la qual cosa si presenta nelle argille le quali vennero, per l'azione delle acque ad esempio, trasportate lungi dalla loro sede primitiva, e deposte in altro più o meno da quella rimota, nel qual caso trovansi misti alle argille quei materiali che l'acqua ha con esse trasportati meccanicamente, e che con esse si deposero laddove cessò l'azione meccanica di trasporto. La diversa natura delle materie mescolate all'argilla nei depositi che questa forma lungi dalla roccia che le diede origine, è la cagione delle diverse proprietà delle quali godono le argille diverse. Le principali tra queste materie sono siccome già accennammo il quarzo, il ferro ossidato, la calce e la magnesia. Diminuisce la plasticità della argilla il quarzo in grado eminente, ed in ragione della sua proporzione: il medesimo effetto si produce dalla calce, mentre poco o nulla mutano la medesima proprietà gli ossidi di ferro, e la magnesia. Talvolta le argille trasportate dall'acqua in luoghi remoti dalla loro origine, e purificate dalle parti loro più grossolane per una naturale operazione di levigazione, prendono un grado di plasticità ragguardevole. Se l'argilla si mescolò con ossidi di ferro, o con carbonato di calce, può la sua infusibilità diminuirsi a tal segno che essa si strugga pel calore come il vetro. Meno manifestamente nuoce alla infusibilità la magnesia. Può un'argilla inoltre, tuttochè contenga ossidi di

ferro e calce, essere ancora sensibilmente refrattaria, quando cioè la presenza di notevole proporzione di quarzo o sabbia venga a temperare o neutralizzare la nocevole influenza delle due menzionate sostanze. Le argille pertanto, tuttochè derivanti da caolini nei quali si mostrano in grado eminente la plasticità e la proprietà di resistere ad elevate temperature, possono mostrarsi più o meno da essi differenti, per le materie diverse che ad esse si unirono nel loro trasporto dal luogo di loro origine a quello in cui si deposero.

Abbiamo date più sopra le composizioni di parecchi caolini supponendo separata da essi la parte plastica, ossia la parte argillosa, dalle sostanze che le si trovano mescolate (residui di feldspato quarzo ecc.). Nella pratica talvolta s'impiegano caolini nel loro stato naturale, gioverà pertanto che qui si riferiscano alcune analisi dei medesimi.

100 parti di caolino contengono:

Caolino di	St-Prieur	Aue	Passau	Halle	St-Tropez
Secondo	Berthier	Kühn	Fuchs	Bley	
Silice	47,09	47,64	43,65	39,62	55,80
Allumina	36,41	35,97	35,93	45,00	26,00
Potassa.	1,56	—	—	—	8,20
Magnesia	2,94	—	—	3,32	0,50
Calce	—	1,57	0,88	0,07	—
Sesquiossido di ferro	—	—	1,00	—	1,80
Sesquiossido di manganese	—	—	—	0,19	—
Acqua	12,00	13,18	18,50	10,00	7,20

I caolini in questo stato hanno, siccome è facile a comprendersi, pro-

prietà le quali si allontanano più o meno da quelle della loro parte argillosa supposta pura, il che dipende, per quanto fu detto superiormente, dalla presenza delle proporzioni diverse di magnesia, calce, potassa ecc.

§. **642.** — 2° *La terra da pipa.* È una terra di colore vario, tenace, plastica in alto grado; si conserva bianca sotto la cottura; talvolta si colora leggermente in giallo, a motivo di alquanto ossido di ferro.

Trovasi in depositi di considerevole potenza, rimoti dalle rocce che le diedero origine. Sono rinomate quelle che si trovano a Cologna, a Coblenz (Basso Reno), a Halle, nel Devonshire, a Stourbridge in Inghilterra, a Dreva, ed a Forges-les-eaux in Francia.

Diamo qui alcune analisi di terre di questo genere, nelle quali tuttavia non è fatta separazione della parte plastica dalle materie che ad essa si trovano unite, fuorchè in una, cioè nella prima.

TERRA di	GROSSALLMERODE	STRASBURGO	STOURBRIDGE	FORGES-LES-EAUX	DEVONSHIRE	COTEAU DE PRAIRIE
Secondo	Forschammer	Berthier	Berthier	Berthier	Berthier	Catlin
Silice	15,906	66,7	63,7	52,0	49,6	48,2
Allumina	11,170	18,2	20,7	27,0	57,4	28,2
Calce	3,504 (Calce e Magnesia)	—	—	—	—	2,6
Magnesia		0,6	—	—	—	6,0
Potassa.	0,786	—	—	—	—	—
Acqua	4,119	12,0	10,0	19,0	11,2	—
Sesquiossido di ferro . .	—	1,6	4,5	2,0	—	5,0
Sesquiossido di manganese	—	—	—	—	—	0,6
Residuo	64,030	—	—	—	—	—

In queste terre, siccome si scorge dalle analisi sopra citate, le quantità di silice e d'allumina variano considerevolmente, ed hanno un rapporto che varia tra 3 : 1, 4 : 1, 1 : 1, 2 : 1 equivalenti (1).

Argille fusibili.

A queste si riferiscono:

§. **643.** — 1° *L'argilla figulina*, od *argilla dei vasai*. È l'argilla comune che si adopera nella fabbricazione delle stoviglie di terra cotta. Il colore di questa argilla è talvolta bianco, talvolta volgente al rosso od al rosso-bruno: spesso essa è variegata per la disuguale natura degli strati che ne formano i depositi, talchè essa presenta vene bianche trammezzo ad altre più o meno rosse. Essa è per lo più meno omogenea che la terra da pipa, e contiene resti di corpi organici, frantumi di pietre, piriti di ferro; onde anche la sua plasticità può variare grandemente secondo le località, sicchè essa si mostri ora magra ora grassa. Essa contiene sempre ossido di ferro, e carbonato di calce, e fa perciò effervescenza cogli acidi, e sotto l'azione del calore si colora in rosso, ed a certa temperatura si fonde

(1) Analoghe alle argille succennate sono la *collirite* (allumina 45 0|0, silice 44, acqua 42). La *cimolite* o *creta cimolia* (dal nome dell'isola Cimolis od Argentiera presso Milo); usasi questa terra dagli abitanti dell'isola a purgare i panni a guisa di sapone: contiene in 100 parti

Allumina	26,5
Silice	54,0
Sesquiossido di ferro	1,5
Potassa	5,5
Acqua	12,0

L'*argilla litomargia* o *terra di Sassonia*, e l'*argilla leggera*, così detta perchè quando è asciutta galleggia sull'acqua. Essa fornisce una polvere assai fina e dura ad un tempo, la quale si adopera come il tripoli per nettare l'argento; essa non si diluisce che difficilmente nell'acqua; resiste ad alte temperature senza fondersi. Trovasi di questa terra a S. Fiora presso Siena; essa è composta di silice 55 0|0, magnesia 15, allumina 12, calce 3, sesquiossido di ferro 1, acqua 14. Se ne fecero mattoni i quali, secchi, galleggiavano sull'acqua.

in una scoria vetrosa di colore scuro. Si spappola quest'argilla facilmente nell'acqua, e fornisce una pasta più o meno tenace, secondochè in essa predomina o la silice od il silicato d'allumina. Diamo qui la composizione di alcune di queste argille:

	Argilla di	Silice	Allumina	Ferro	Calce
Aubert	Provins (Senna e Marna)	57	37	4,0	1,7
Berthier	Livernon (Lot) .	60	30	7,6	2,4
Laurent	Helfingborg . . .	61	24	7,5	0,5

il rapporto tra la silice e l'allumina varia in queste terre tra 5:3—2:1—5:2 equivalenti.

§. **644**. — 2° *L'argilla smettica*, o *terra da Follone*, o dei *Purgatori*; è così detta per l'uso a cui si acconcia di purgare dal grasso le stoffe e specialmente i pannilani.

È una varietà d'argilla fusibile, meno plastica della precedente, forse a motivo della presenza d'una certa quantità di carbonato di magnesia. Si spappola nell'acqua con molta facilità. Varia il suo colore dal giallo al grigio verde; ha tatto untuoso; col fregamento prende un aspetto grasso. Si fonde ad un fuoco intenso in una massa bruna (1).

(1) Composizione dell'argilla smettica d'Inghilterra:

Silice	53,00
Allumina	10,00
Ossido di ferro	9,75
Magnesia	1,25
Calce	0,50
Acqua	24,00
Potassa	tracce.

Si ritiene l'argilla smettica quale il prodotto della decomposizione della roccia che i mineralogi designano col nome di *diorite*, nella quale si rinvengono i componenti dell'*amphibolo*, cioè silice, allumina, magnesia, ossido di ferro, calce ecc.

pasta non molto plastica. La marna argillosa è spesso eterogenea nella sua massa, e rinchiude noccioli od arnioni di pietra calcare o silicea. All'aria e per le vicende atmosferiche si sfiorisce.

Riferiamo qui la composizione di alcune marne, affinchè si scorga quali sono le relazioni in peso dei loro componenti.

Provenienza	Silico	Allumina	Sesquiossido di ferro	Carbonato di calce	Carbonato di magnesia	Alcali	Analisi di
Abido............	52,00	16,17	6,15	13,97	tracce	tracce	Salvetat
Bonnefonds....	40,00	13,21	2,04	34,12	0,15	id.	id.
Belleville.......	46,03	17,28	3,70	27,64	—	—	Buisson
Cambray........	49,30	29,00	3,00	18,00	0,50	tracce	Laurent
Savona..........	37,00	11,00	6,30	55,00	—	—	Buisson
Viroflay..........	39,00	18,00	1,00	40,00	—	tracce	Lecoq
Billom...........	30,00	20,00	2,00	46,00	—	id.	id.

Una piccola parte della calce sta in queste terre combinata colla silice.

Le marne costituiscono depositi di grande estensione. Alcune di esse servono alla fabbricazione delle stoviglie.

§. **647.** — Analoga alla precedente è la terra argillosa, o terra grassa, la più comune (detta dai Tedeschi *lehm*, dai Francesi *terre franche*, *terre limoneuse)*, la quale è l'argilla la più impura, quella che appartiene alla più recente formazione, ai terreni cioè d'alluvione. Essa è meno omogenea delle precedenti, e contiene nella sua massa sabbia, ciottoli, pietre e massicci di rocce trasportati dall'acqua, ed insieme pezzi di legno, radici, ed altri detriti di vegetali. Il suo colore è per lo più ineguale e variato nei diversi suoi punti, e dipende dall'ossido di ferro. Oltrecciò essa contiene per lo più carbonato di calce, meno tuttavia della marna : cotta a fuoco moderato,

prende come l'argilla dei vasai un colore rosso sporco; a forte temperatura si strugge. Tenera, e di poca coesione, essa assorbe l'acqua molto avidamente, e forma una pasta fina, molto meno plastica e grassa che non è quella che si ottiene colla terra di pipa, e coll'argilla dei vasai. Questa specie d'argilla è frequentissima, ed è il materiale ordinario con cui si fabbricano i mattoni, le tegole ecc.

Argille ocracee.

Si riferiscono a questa categoria:

§. **648.** — 1° *L'argilla ocracea rossa*, detta anche *sanguigna*, *crayon rouge* dai francesi. Essa risulta da una mescolanza d'argilla e sesquiossido di ferro: costituisce una massa amorfa, a frattura terrosa, di colore rosso-bruno, o rosso di sangue, la quale fregata sopra la carta vi lascia una traccia; ond'essa serve al disegno. Non è raro che questa argilla cosiffattamente abbondi di sesquiossido di ferro, che se ne possa fare uso proficuo per l'estrazione di questo metallo. Quando l'argilla ocracea è bastantemente omogenea, di grana fina e compatta, se ne fa uso per prepararne matite pel disegno, tagliandola in piccoli prismi, ed inchiudendo questi in astucchi di legno tenero, come si pratica per le matite di grafite. Migliori tuttavia riescono le matite rosse preparate coll'argilla ocracea sottoposta alla levigazione, operazione questa per cui dall'argilla stessa si separano i granelli di sabbia, e le altre parti più grossolane che nuocerebbero all'omogeneità della pasta. L'argilla levigata si bagna con soluzione di gomma o di colla di pesce, e fattane una pasta di conveniente consistenza se ne fanno prismi o cilindretti, i quali s'involgono quindi od in astucchio di legno, od in una coperta di carta ecc. A rendere la pasta più morbida le si aggiunge talvolta alquanto sapone; la tinta ne riesce perciò alquanto più scura.

§. **649.** — 2° *L'ocra*, la cui tinta varia tra il giallo ed il bruno: massa argillosa, colorata da sesquiossido di ferro, di struttura terrosa: in generale le ocre sono magre per l'abbondante selce che esse contengono; il loro colore è giallo quando il sesquiossido di ferro vi è allo stato d'idrato; se quest'ossido è anidro esse si mostrano colorate in rosso-bruno.

Queste materie non hanno importanza nell'industria come argille, sibbene come sostanze colorate, utili nella pittura, nell'arte del coloraio ecc. Si preparano a tale uso col mezzo della levigazione che ne toglie le parti più grossolane.

§. **650.**—Appartengono a questa varietà d'argilla, o vi si accostano, la *terra sigillata* o *terra Lemnia* (1), altra volta usata in medicina, la *terra di Siena*. Di queste terre ocracee si fa uso in Turchia per farne pipe ad uso dei fumatori di tabacco, e per farne altresì vasi i quali, come gli *alkarazzas* degli Spagnuoli, servono a rinfrescare l'acqua. Analoga pure alle ocre è la *terra verde di Verona*, il cui colore varia dal verde al nero ed al bruno; materia leggermente grassa al tatto, la quale, purificata per levigazione, si adopera essa pure nella pittura, nella composizione dei colori a corpo ecc. Il suo colore verde dipende dall'esservi il ferro in parte allo stato di protossido.

Silicato d'allumina e silicati alcalini.

§. **651.** — Il silicato d'allumina $Al^2O^3,3SiO^3$ ossia il silicato neutro d'allumina, si trova in natura combinato coi silicati alcalini in alcuni minerali, i quali prendono il nome di *feldspati*.

Tra questi ci giova fare speciale menzione dei seguenti:

1° Il feldspato a base di potassa che i mineralogi chiamano *ortosio* od *ortosa*, e che presso i Cinesi ha il nome di *petuntze*. La sua composizione si esprime dalla formola $KO,SiO^3+Al^2O^3,3SiO^3$. Evidentemente esso è costituito come l'allume a base di potassa supposto anidro, ed in cui all'acido solforico sia sostituito l'acido silicico (2). Incontrasi in natura nelle rocce di antica formazione che i

(1) Chiamavasi *terra sigillata* perchè dopo la purificazione colla levigazione, si conformava in pani, i quali s'improntavano con un sigillo. Il nome di *terra lemnia* deriva dal nome dell'isola Lemnos dove si scavava.

(2)

Potassa	16,83 0/0
Allumina	18,35
Acido silicico	64,82
	100,00

geologi chiamano *roccie primitive* o di *cristallizzazione*, e specialmente in quelle che chiamansi *graniti*, *gneis*, *sieniti* ecc., sovente in grossi cristalli, talvolta in masse aventi solo struttura cristallina o lamellare o schistosa; spesso disseminato e misto con altre specie mineralogiche, quali sono il quarzo, la mica ecc. siccome avviene nelle rocce soprammenzionate. I cristalli hanno forma di prismi obliqui a base romboidale; la loro densità è da 2,39 a 2,58: essi rigano il vetro, di cui sono più duri, ma sono rigati dal cristallo di rocca. Generalmente bianchi, essi sono spesso colorati in rosso o roseo, talvolta in verde, per la presenza di piccole quantità di sesquiossido o di protossido di ferro.

Il feldspato non è intaccato dagli acidi; sottoposto all'azione del calore non fornisce acqua: fonde alla fiamma del cannello in una perla ora bianca, ora leggermente colorata: egualmente si fonde al calore dei forni da porcellana, e si converte in uno smalto.

2° Il feldspato a base di soda, a cui i mineralogi diedero il nome di *albite*, la cui densità =2,61; che come il precedente è più duro del vetro, non contiene acqua, è inattaccabile dagli acidi; esso cristallizza in prismi obliqui a base di parallelogrammo obliquangolo; come l'ortosa s'incontra esso pure in masse lamellari, o granose, o fibrose, o compatte. Esso pure è fusibile ad alte temperature. La giacitura di questo feldspato è la medesima che quella del precedente (1).

La natura ci fornisce in alcune specie mineralogiche i feldspati evidentemente modificati dall'azione di temperatura elevata, e portati a più o meno compiuta fusione. Tali sono alcune *lave*, ossia materie che allo stato di fusione eruppero, od erompono tuttora dai crateri aperti dei vulcani; le *ossidiane (obsidiennes)* o lave vetrose, e le *pomici*, materie queste di colore vario, per lo più bianco-cinereo, spugnose, leggere, a pori di ragguardevole grandezza per lo più allungati, per modo che esse vestono l'aspetto fibroso. È a tutti

(1) Composizione del feldspato albite:

Soda	**11,74 0/0**
Allumina	**19,47**
Acido silicico	**68,79**
	100,00

conosciuto l'uso che si fa della pomice nel pulire il legno ed i metalli; essa adoperasi a tale oggetto ora in pezzi grossi di cui si appiana una faccia, la quale si fa scorrere sulla superficie da rendersi liscia, talvolta bagnata con acqua o con olio secondo l'indole della materia da lisciarsi. Ridotta in polvere la pomice s'impiega allo stesso uso, spargendola sopra un cuscinetto di tela riempiuto di stoppa, o sopra una pelle, con cui si strofina il metallo od il legno ecc. Queste applicazioni hanno la loro ragione nella durezza di questa sostanza.

La fusibilità dei feldspati summenzionati, ci spiega il perchè essi s'impieghino come parte essenziale dello smalto o vetrina (*glaçure*) delle porcellane; a tale uso raramente si destinano i feldspati puri, sibbene mescolati (quali naturalmente s'incontrano) con quarzo e mica, specie queste, che come dicemmo, loro si associano frequentemente. Giova per cotesta applicazione che la materia sia di assoluta bianchezza: tale è il miscuglio di feldspato e di quarzo che ci si presenta nella *pegmatite,* roccia più o meno facile alla fusione a seconda delle proporzioni diverse di quarzo e feldspato.

§. **652**. — I feldspati sono, siccome già dicemmo, le rocce primitive dalle quali derivano i caolini. Sotto l'influenza continuata dell'acqua e dell'aria, essi si sdoppiano in un silicato alcalino (a base di potassa o di soda) solubile nell'acqua, ed in un silicato d'allumina: secondo poi che la decomposizione è più o meno innoltrata, il silicato d'allumina può variare nella sua composizione, e presentare all'analisi le proporzioni di componenti diverse che furono registrate nella tavola a pag. 420. La decomposizione dei feldspati, e la solubilità dei silicati alcalini di potassa o di soda, ci rendono ragione del trovarsi la silice sciolta in pressochè tutte le acque dei fiumi e dei torrenti ecc., e della fecondità di alcuni terreni i quali derivano dallo scomporsi delle rocce feldspatiche, nei quali perciò si trovano i silicati alcalini, cotanto utili alla vegetazione, specialmente dei cereali.

§. **653**. — Il silicato d'allumina è capace di combinarsi con molti altri silicati a base di calce, di barita, di magnesia ecc.; ne risultano minerali diversi i quali non hanno bastante importanza per noi, perchè ne facciamo studio speciale. La loro descrizione si troverà nei Trattati di mineralogia.

I silicati d'allumina o le sue combinazioni coi silicati alcalini, e le rocce stesse nelle quali essi silicati s'incontrano, sono la materia

prima di cui si compongono quei prodotti d'arte che si comprendono sotto i nomi di *porcellane, maioliche, gres, mattoni refrattarii* ecc. Della fabbricazione di questi prodotti discorreremo di proposito in altra occasione.

MANGANESE Mn=345.

§. 654. — Da lungo tempo era conosciuto il minerale che ancora al presente ha il nome di *manganese nero;* ma la sua natura era ignorata, quando Scheele (nel 1774) riconobbe in esso una *terra* di natura speciale distinta da tutte le altre. Dopo lui Gahn riuscì ad estrarne il radicale metallico, che fu chiamato *manganese* o *manganio.*

Si può preparare il manganese metallico riducendolo col mezzo del carbone dall'ossido che si ottiene colla calcinazione del carbonato del protossido di questo metallo. La riduzione esige una temperatura lungo tempo sostenuta in un fuoco di fucina; l'ossido misto con carbone ed impastato con olio, vuol essere contenuto in un crogiuolo intonacato internamente di carbone (brasca) e coperto pure con carbone. Il metallo si ottiene in grani i quali debbono essere una seconda volta fusi con alquanto carbone (1). Questo metallo è solido, duro, fragile, fisso, sommamente refrattario, ha colore bianco-bigio, e si rassomiglia al carburo di ferro che si conosce sotto il nome di *ferraccio bianco* (*ghisa bianca*). Ha debole splendore metallico; è intaccato dalla lima. La sua densità è =8,013. Grande è la sua affinità per l'ossigeno, per la quale esso si ossida in contatto coll'aria, anche alla temperatura ordinaria, e decompone l'acqua con isvolgimento di idrogeno. Toccato colle mani umide esso tramanda un odore spiacevole, analogo a quello che dà il ferraccio quando si bagna con acido solforico allungato. A conservare il manganese è d'uopo tenerlo immerso nell'olio di nafta.

---

(1) Omettiamo la descrizione dei diversi metodi di preparazione del manganese, 1° perchè nessuno finora, a quanto pare, fornì il metallo puro; 2° perchè il manganese metallico è di poco rilievo per le arti.

Manganese ed ossigeno.

§. **655**. — Il manganese fornisce una schiera numerosa di composti combinandosi in molte e variate proporzioni coll'ossigeno. Questi sono:

1° Il protossido
2° L'ossido rosso
3° Il sesquiossido
4° Il biossido
5° L'acido manganico
6° L'acido permanganico.

Di questi ossidi il 2° ed il 3° si possono considerare come combinazioni del protossido col biossido.

Protossido di manganese. MnO=445.

§. **656**. — È questo l'ossido che serve di base a pressochè tutti i sali di manganese; la sua composizione in 100 parti risulta da

Manganese	77,53
Ossigeno	22,47
	100,00

in esso 1 eq. d'ossigeno =100 sta in combinazione con 345 di manganese, ossia con 1 eq. di questo metallo. L'equivalente del protossido è adunque =445.

§. **657**. — Puossi preparare quest'ossido di manganese anidro decomponendo l'ossalato di protossido di manganese a non molto elevata temperatura in una corrente di gas idrogeno puro e secco. Sotto l'azione del calore l'acido ossalico del sale si risolve in ossido di carbonio ed acido carbonico: l'ossido di manganese rimane come residuo. La corrente d'idrogeno ha per fine l'impedire che il manganese passi

a grado superiore d'ossidazione, il che avrebbe luogo se non si discacciasse l'aria dall'apparecchio, e non si riempisse di un gas non ossidante.

Il protossido non cede il suo ossigeno all'idrogeno neanche ad elevatissima temperatura.

Il protossido di manganese così preparato è grandemente avido di ossigeno, e non può conservarsi inalterato che fuori del contatto dell'aria. Esso è una polvere leggera, di colore verde chiaro. Se l'operazione si eseguisse a temperatura più elevata, in un tubo di porcellana, si otterrebbe un ossido eguale in composizione al precedente, del medesimo colore, ma che per la sua maggiore aggregazione sarebbe meno facile a soprossidarsi, e si potrebbe conservare a lungo in contatto dell'aria.

§. 658. — Abbiamo detto che il protossido di manganese è la base di pressochè tutti i sali di questo metallo. Può pertanto ottenersi questo ossido facendo reagire con uno dei suoi sali una base che più di lui sia energica, per cagion d'esempio la potassa, la soda. In una soluzione di solfato di protossido di manganese, le basi summenzionate producono un precipitato bianco, che è una combinazione di protossido con acqua, la cui composizione è

Protossido di manganese. . .	79,82
Acqua	20,18
	100,00

ed ha la formola MnO,HO.

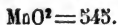
Il protossido di manganese idratato è nel novero dei corpi i quali hanno maggiore tendenza ad appropriarsi ossigeno. Si precipiti con potassa caustica alquanta soluzione di solfato di protossido di manganese, e si abbandoni il precipitato ottenuto a libero contatto coll'aria, e lo si vedrà prontamente tingersi in bruno pallido, poi in bruno più scuro, finchè la sua tinta diventi simile a quella del caffè tosto. Vedremo tra poco la composizione di questo nuovo ossido che chiamossi *sesquiossido di manganese*. Frattanto osserveremo che di questo fatto traggono partito i tintori quando vogliono ottenere o per via d'immersione o per via d'impressione tinte brune di gradazioni diverse. Una stoffa imbevuta di solfato di protossido di manganese, immersa in una soluzione di potassa o soda caustica, si copre d'uno

strato di protossido di manganese, e si conserva bianca finchè non senta l'azione dell'ossigeno; ma tosto che viene in contatto coll'aria, s'imbrunisce, e prende un colore via via più scuro, quanto più compiuta si fa la sopraossidazione del manganese. Questa mutazione del protossido di manganese è favorita da un'eccedenza dell'alcali precipitante. I colori ottenuti col mezzo indicato sono inalterabili alla luce, al ranno, al sapone ed al cloro.

La sopraossidazione del protossido di manganese si può ottenere prontissima quando nel liquido, in cui esso sta sospeso dopo la precipitazione, si versi alquanta soluzione di cloro e d'un ipoclorito.

Quando in una soluzione di solfato di protossido di manganese si versa ammoniaca in eccedenza, una parte sola del protossido ne è precipitata; un'altra parte si ridiscioglie nell'ammoniaca in un liquido trasparente, incoloro. Questa soluzione, che non soggiacerebbe ad alterazione quando fosse conservata in vaso chiuso, si altera prontamente per poco che essa venga tocca dall'ossigeno, e tosto si colora in bruno, e si fa torbida per precipitazione di sesquiossido insolubile nell'ammoniaca.

Il protossido di manganese fuso al cannello con borace, somministra un vetro incoloro, il quale si mantiene tale finchè sta nella fiamma riducente; se poi si porta nella fiamma ossidante, esso si colora in violaceo chiaro (amatista) pel passaggio del protossido a grado superiore di ossidazione (Mn^3O^4). Il vetro ordinario manganesifero presenta fatti analoghi.

Biossido di Manganese.
$MnO^2 = 545$.

§. **659.** — Trovasi quest'ossido in natura nel regno minerale, e si conosce dai mineralogi sotto il nome di *pirolusite.* Nel commercio si designa col nome di *manganese nero* o *perossido di manganese*, od anche solo di *manganese.* È l'ossido di manganese il più utile all'industria.

È sostanza dotata di splendore metallico, di colore grigio d'acciaio, o di ferro, che per la triturazione si converte in una polvere nera.

La sua densità è da 4,82 a 4,94. Non ha durezza ragguardevole; è tuttavia capace di rigare il carbonato di calce. Trovasi spesso cristallizzato in prismi romboidali obliqui, talvolta in prismi ad otto faccie, od in masse costituite da minuti cristalli disposti a modo di raggi; nel qual caso esso prende l'aspetto fibroso: incontrasi pure quest'ossido amorfo, od in masse granose compatte, od in polvere terrosa.

Al biossido di manganese trovansi associate in natura ben sovente la barita, la calce (carbonati di queste basi), la silice o silicati, il sesquiossido di ferro e l'allumina. La sua giacitura è varia, ora nelle rocce cristalline, ora nei terreni di sedimento che con quelle si collegano, e nei quali esso forma talvolta depositi ragguardevoli.

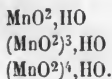
La composizione di quest'ossido risulta da

Manganese	63,30
Ossigeno	36,70
	100,00

Ritenendo l'equivalente del manganese =345, si trova che esso è in quest'ossido in combinazione con 200 di ossigeno, ossia 2 equiv. Onde la formola MnO^2.

Si può ottenere artificialmente il biossido di manganese anidro, scaldando a fusione, ed a temperatura non troppo elevata, un misto di uno qualunque degli altri ossidi del manganese e di clorato di potassa.

Quest'ossido trovasi alcune volte in natura combinato coll'acqua (MnO^2,HO), e tale si può ottenere artificialmente in più modi: 1° facendo reagire cloro sul protossido o sul carbonato di protossido di manganese in seno all'acqua. 2° Decomponendo a caldo le soluzioni dei manganati o permanganati di potassa col mezzo di un acido. 3° Trattando l'ossido rosso di manganese (Mn^3O^4) con acido nitrico. Si conoscono varii gradi d'idratazione del biossido di manganese; essi hanno le formole seguenti

$$MnO^2,HO$$
$$(MnO^2)^3,HO$$
$$(MnO^2)^4,HO.$$

§. 660. — Il biossido di manganese sottoposto all'azione di elevata temperatura, si decompone cedendo $^1/_3$ del suo ossigeno, e riducen-

dosi a grado inferiore di ossidazione. Si supponga che si operi sopra 3 equiv. di biossido, $3MnO^2 = Mn^3 + O^6$; eliminato tutto l'ossigeno che il calore può discacciare, rimane un ossido in cui 3 equiv. di metallo stanno uniti a 4 equiv. di ossigeno (Mn^3O^4), che è l'ossido rosso di manganese, di cui diremo tra poco. Gr. 1635 di biossido debbono fornire pertanto gr. 200 di ossigeno in peso, ossia litri 140 incirca, supponendo che la misura del gas si faccia alla temperatura di 0°, e sotto la pressione normale di 750$^{m/m}$: 100 di biossido perdono per la calcinazione 12,23 del loro peso.

Il biossido di manganese quale ci vien fornito dalla natura, e quale si trova in commercio, non soddisfa mai, per dir così, a questa condizione, essendochè esso contiene per lo più, siccome fu già detto, materiali stranieri, inerti nella produzione dell'ossigeno, quali sono l'allumina, la silice, il sesquiossido di ferro, i carbonati di calce, di barita ecc.

Per lo più la prima azione del calore sul biossido di manganese ha per effetto lo svolgimento d'acido carbonico, primi essendo i carbonati a decomporsi. Si può purificare da questi il biossido di manganese facendolo digerire in acido nitrico allungato con acqua, finchè cessi l'effervescenza, e quindi lavandolo accuratamente con acqua.

La decomposizione del biossido di manganese per mezzo del calore, è operazione che si eseguisce frequentemente nei laboratorii per ottenere ossigeno. La temperatura elevata che è necessaria per ottenere da un peso determinato di quest'ossido tutto l'ossigeno che esso può fornire, rende necessario l'impiego di una storta di ferro. Operando su grandi quantità di biossido, si ricorre ad una bottiglia di ferro, che di esso quasi si riempie; poi si colloca in un forno, in cui si possa scaldare e mantenere per tempo sufficiente al calore rosso. Un tubo di ferro unito per mezzo di una vite al collo della bottiglia, ed a cui si congiunge un tubo di vetro abduttore, convenientemente piegato, serve a condurre l'ossigeno in un gasometro, od in quell'altro recipiente che si vuol riempire di questo gas. Le prime porzioni di ossigeno non debbono essere raccolte, perchè miste coll'aria dell'apparecchio, e perchè contenenti per lo più acido carbonico sviluppatosi dai carbonati.

§. 661. — Il biossido di manganese è nel novero degli ossidi *singolari (v. §. 342)*, e come tale non è basico. Quando lo si fa reagire con un acido, esso o resiste alla prova senza salificarsi, o si unisce

coll'acido, decomponendosi tuttavia, perdendo una metà del suo ossigeno, e convertendosi in protossido.

L'esperimento riesce facile col mezzo dell'acido solforico. Sopra questa reazione si fonda il metodo di preparazione dell'ossigeno che già fu da noi addotto e dichiarato a suo tempo (§. 45).

L'ossigeno che si sprigiona dal biossido di manganese sotto l'influenza dell'acido solforico, trovasi nell'atto del suo svolgimento in condizione opportuna per produrre reazioni che difficilmente si potrebbero in altra guisa ottenere. Esso si dimostra attivo specialmente sulle materie organiche, che ne vengono talvolta modificate nella loro composizione, talvolta disfatte. In presenza delle materie organiche ossidabili siffatte reazioni si ottengono coll'acido solforico anche debole. Si faccia un miscuglio d'acido solforico allungato, zucchero e biossido di manganese, e si porti alla bollizione; dopo breve tempo sarà facile il riconoscere che dal miscuglio bollente si sprigiona odore di un acido particolare che è identico a quello che contiensi nelle formiche, e chiamasi *acido formico*. Se a vece dello zucchero s'impiega acido ossalico, il miscuglio fornisce abbondante acido carbonico, in cui per intiero si muta l'acido ossalico. In queste reazioni il biossido di manganese cede una metà del suo ossigeno, e si cangia in protossido. Per simili reazioni il solfato d'indaco digerito con biossido di manganese, prontamente si decolora; gli olii seccativi di lino, di noce, si dispongono a pronta resinificazione, gli olii grassi si decolorano ecc.

La decomposizione del biossido di manganese per mezzo di corpi acidi si ottiene pure per via secca. Così, fuso con carbonato di soda alla fiamma del cannello, esso si mostra effervescente per isvolgimento di ossigeno. Egualmente si decompone il biossido di manganese sotto l'influenza dell'acido silicico, a temperatura molto elevata, convertendosi in silicato di protossido incoloro. L'ossigeno che si svolge in questo caso, può produrre la sopraossidazione di metalli che trovinsi contemporaneamente nel miscuglio. Così opera il biossido di manganese nei forni da vetro, convertendo il protossido di ferro della pasta che si fonde, in sesquiossido di ferro; mutazione questa che è cagione dello scoloramento del vetro, che altrimenti riuscirebbe verde. Perciò il biossido di manganese è sostanza preziosa pei vetrai, e prende il nome di *sapone delle vetraie.*

§. 662. — Già dicemmo altra volta come si comporti il biossido di manganese in contatto coll'acido cloridrico, e come dalla reazione di questi due corpi si produca cloro. Egualmente vedemmo come un miscuglio di sale marino, acido solforico e biossido di manganese fornisca cloro. Non crediamo necessario riandare le cose già dette in proposito. Per reazioni eguali a quelle che generano il cloro, il biossido di manganese serve alla preparazione del bromo (v. §. 293).

Da quanto abbiam detto si comprende che il biossido di manganese ha grande importanza tanto pel chimico quanto pel manifattore, e che inoltre il suo valore essenzialmente dipende dalla sua purezza, e dalla ricchezza sua in ossigeno. A fissare pertanto il valore del biossido di manganese, e perciò il suo prezzo, è ragionevole prendere le mosse dalla conoscenza dell'effetto utile che si può ottenere da un peso determinato di esso, od in altri termini dalla quantità di ossigeno che se ne può ricavare.

Le operazioni diverse alle quali hanno ricorso i chimici ed i manifattori per giungere speditamente a questa conoscenza, verranno esposte in tempo più opportuno.

Sesquiossido di Manganese.

$Mn^2O^3 = 990.$

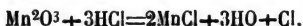
§. 663. — Quando si precipita il protossido di manganese con potassa o soda caustica in eccedenza, ed il precipitato si abbandona a sè in contatto coll'aria, questo da bianco che era al momento della precipitazione, si fa tosto bruno, finchè, siccome dicemmo, si tinge del colore del caffè tosto. Questa mutazione è la conseguenza del suo passaggio a grado superiore di ossidazione; 2 equiv. di protossido 2(MnO) assorbono 1 equiv. di ossigeno, e vengono a formare 1 equiv. di sesquiossido Mn^2O^3. Quest'ossido si trova in natura nel regno minerale, talvolta isolato, spesso in mescolanza col biossido di manganese, ora anidro (*braunite*), ora idratato (*manganite* od *acerdesia*), contenente 1 equiv. d'acqua (Mn^2O^3,HO). La composizione della *braunite* in 100 parti risulta da

Manganese	69,70
Ossigeno	30,30
	100,00

È sostanza dotata di colore nero bruno scuro, di splendore vetroso metallico; trovasi spesso cristallizzata in ottaedri a base quadrata; colla triturazione si riduce in una polvere bruna; ha peso specifico =4,818; è più dura del feldspato, e meno del quarzo; non si fonde al cannello, e prende per forte riscaldamento una leggera tinta rossa; fusa col vetro di borace, fa poca effervescenza.

L'azione di temperatura elevata decompone quest'ossido, e ne discaccia una piccola proporzione di ossigeno per convertirlo in ossido rosso (Mn^3O^4), secondo l'equazione $3(Mn^2O^3)=2(Mn^3O^4)+O$; dal che si deduce che esso perde per l'azione del calore $^1/_9$ del suo ossigeno, ossia 3,35 $^0/_0$ del suo peso.

Trattato con acido cloridrico concentrato, il sesquiossido di manganese fornisce cloro e protocloruro di manganese; ogni equivalente di sesquiossido (Mn^2O^3) richiede 3 equiv. d'acido cloridrico (3HCl), onde risultano 2 equivalenti di protocloruro (2MnCl), tre equiv. d'acqua (3HO), ed 1 equiv. di cloro, che si sprigiona.

$$Mn^2O^3+3HCl=2MnCl+3HO+Cl.$$

Ella è facil cosa il comprendere come quest'ossido non sia conveniente per la preparazione del cloro, perchè è d'uopo impiegare una grande quantità di esso ossido, e di acido cloridrico, per ottenere una scarsa proporzione di cloro.

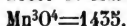
Il sesquiossido di manganese è una base debole: può combinarsi cogli acidi, e generare composti salini.

§. **664.** — Il sesquiossido di manganese che si genera allorquando si abbandona il protossido di recente precipitato al contatto dell'aria, è, siccome dicemmo, di colore bruno, quale è quello del caffè tosto; esso è allo stato d'idrato, analogo perciò alla *manganite*. Se sovr'esso si fa agire lungo tempo una soluzione di potassa caustica, gli si toglie l'acqua d'idratazione; il suo colore si fa allora più oscuro, e volge al nero. Questa proprietà dell'ossido di manganese, di cui discorriamo, fa sì che col suo mezzo si possano tingere in bruno nero le tele. Basta perciò che dopo l'immersione loro nel sale di protossido di manga-

nese, e quindi nella soluzione di potassa o di soda caustica in eccedenza, si abbandonino, imbevute ancora della soluzione alcalina, all' aria per parecchi giorni.

Se si precipita a caldo una soluzione di solfato di protossido di manganese con un latte di calce in quantità tale che la decomposizione riesca compiuta, si ottiene un misto di protossido di manganese e di solfato di calce, il quale per l'essiccazione all'aria prende prontamente la tinta del sesquiossido di manganese. Questa mistura può servire a preparare tinte a calce per l'uso dei coloristi od imbiancatori delle case. Il gesso colorato ottenuto per tal modo può, per via di una moderata calcinazione, deacquificarsi, ed acquistare la proprietà di indurirsi quando si bagna con acqua: esso può per tal modo acconciarsi a preparare uno stucco colorato.

Ossido rosso di Manganese.

$Mn^3O^4=1435$.

§. **665.** — Già dicemmo come si ottenga quest'ossido di manganese dalla calcinazione del biossido o pirolusite, il quale, per l'azione del calore, perde $^1/_3$ del suo ossigeno giusta la formola

$$3MnO^2=Mn^3O^4+O^2:$$

esso è il grado inferiore di ossidazione a cui si possa giungere decomponendo per via secca, e senza il concorso dei corpi sottraenti ossigeno, gli ossidi di manganese di grado a lui superiore.

Si ottiene eziandio artificialmente quando si decompone col mezzo del calore il carbonato di protossido di manganese in contatto dell'aria. L'operazione si fa in un crogiuolo che non si chiuda che imperfettamente dal suo coperchio; la materia non vuole essere compressa, affinchè nello sprigionarsi dell'acido carbonico non avvenga proiezione. Il protossido, fattosi per questo modo libero, assorbe ossigeno, e si converte nell'ossido di cui discorriamo.

Trovasi in natura quest'ossido nel regno minerale, e si conosce sotto il nome di *Hausmanite*; sostanza nera brunastra, spesso cristallizzata in ottaedri a base quadrata, talvolta acuti, ma che riveste

eziandio la forma fibrosa o lamellare, e si presenta pure amorfa o terrosa; la cui densità è =4,722; la cui durezza è superiore a quella del fluoruro di calcio, e si avvicina a quella del vetro; che non si fonde al cannello, non fa effervescenza quando si fonde col borato di soda, nè si altera per forza del calore anche nella fiamma riducente, quando non sia misto con materie ossidabili. Raramente s'incontra l'Hausmanite pura, sibbene è frequentemente mescolata con la branite.

La composizione dell'Hausmanite pura e dell'ossido rosso ottenuto artificialmente, si rappresenta dai numeri seguenti in 100:

Manganese	72,13
Ossigeno	27,87
	100,00

i quali numeri si traducono nella formola Mn^3O^4.

La composizione dell'ossido rosso di manganese si può considerare siccome risultante dalla combinazione di 2 equiv. di protossido ed 1 equiv. di biossido di manganese

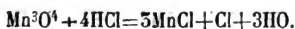
$$Mn^3O^4 = 2MnO + MnO^2.$$

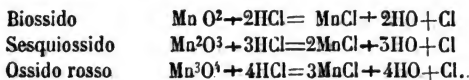
Esso sarebbe pertanto da considerarsi come un ossido salino, in cui le parti dell'acido sarebbero fatte dal biossido, quelle della base dal protossido.

Egualmente può ritenersi che quest'ossido risulti dall'unione di 1 equiv. di protossido, MnO, con 1 equiv. di sesquiossido, Mn^2O^3. Infatti la formola Mn^3O^4 si scinde naturalmente in $MnO + Mn^2O^3$. Questo modo di considerare la composizione dell'ossido di cui discorriamo troverebbe la sua conferma nel fatto seguente: se si tratta a caldo l'ossido rosso con acido solforico allungato ed in eccedenza, si ottiene una dissoluzione compiuta, e nel liquido si rinviene un miscuglio di solfato di protossido (MnO,SO^3), e di solfato di sesquiossido di manganese ($Mn^2O^3,3SO^3$). Il sesquiossido vi farebbe pertanto le parti d'acido, e saturerebbe il protossido.

§. 666. — Quando si tratta l'ossido rosso di manganese con acido cloridrico concentrato, si ottiene sprigionamento di cloro; l'ossido si converte in protocloruro di manganese. Perchè la decomposizione riesca compiuta, è mestieri che per ogni equivalente d'ossido (Mn^3O^4)

s'impieghino 4 equiv. d'acido cloridrico (4HCl). Onde risultano 3 equiv. di protocloruro di manganese, ed 1 equiv. di cloro che si sprigiona, giusta l'equazione

$$Mn^3O^4+4HCl=3MnCl+Cl+3HO.$$

Di tutti gli ossidi pertanto del manganese, i quali sono capaci di fornire cloro trattandoli con acido cloridrico, questo è quello che a peso eguale ne fornisce una minore quantità. Del che è facile convincersi raffrontando le formole che esprimono la loro decomposizione col mezzo dell'acido accennato.

Biossido	$Mn\,O^2+2HCl= MnCl+2HO+Cl$
Sesquiossido	$Mn^2O^3+3HCl=2MnCl+3HO+Cl$
Ossido rosso	$Mn^3O^4+4HCl=3MnCl+4HO+Cl$.

Dal che si scorge che per ottenere 1 equiv. di cloro =443, è mestieri adoperare 545 di biossido, 990 di sesquiossido e 1435 d'ossido rosso di manganese, e che

100 di biossido	danno	81,28	di	cloro
« di sesquiossido	»	44,74	»	»
« d'ossido rosso	»	31,57	»	»

Scorgesi inoltre che per un eguale prodotto in cloro il biossido è quello che esige una minore quantità d'acido cloridrico, ossia 2 equiv. mentre maggiore quantità ne richiede il sesquiossido (3 equiv.) ed ancor maggiore l'ossido rosso (4 equiv.).

ACIDO MANGANICO. MnO^3=645.

§. 667. — L'acido manganico prende origine con molta facilità quando si calcina un miscuglio di potassa caustica, nitrato di potassa e biossido di manganese. È fatto già da lungo tempo conosciuto che in queste circostanze la materia fusa prende un colore elegante verde, cui essa comunica all'acqua nella quale si sciolga. Il prodotto così ottenuto fece meraviglia agli antichi chimici, i quali il chiamarono

camaleonte minerale attesa la proprietà della sua soluzione acquosa di mutare di colore, dal verde al violaceo, al rosso, e quindi scolorarsi spontaneamente. La natura di questo corpo è ora perfettamente nota: esso è la combinazione della potassa con l'acido del manganese che chiamasi *acido manganico.* Nella calcinazione del miscuglio di potassa, biossido di manganese e nitrato di potassa, quest'ultimo si decompone, e cede al biossido di manganese l'ossigeno necessario perchè si converta in acido manganico. Il manganato di potassa si forma eziandio per la sola calcinazione di un miscuglio di un ossido del manganese e di potassa caustica, senza l'intervento del nitro; solo si richiede che l'operazione si faccia in contatto dell'aria, da cui il manganese prende tanto di ossigeno che basta affinchè si converta in acido manganico (1). La reazione è prontissima, ed il colore del manganato di potassa è siffattamente intenso, che un'esilissima porzione di biossido di manganese basta a produrre in una massa anche ragguardevole di potassa una manifesta colorazione.

§. **668**. — L'acido manganico ha la composizione seguente:

Manganese	53,49
Ossigeno	46,51
	100,00

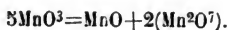
La sua formola, MnO^3, indica che in esso 1 equiv. di manganese (345) è in combinazione con 3 equiv. di ossigeno (300); il suo equiv. =645 satura 1 equiv. di potassa (KO=589) nel manganato di questa base.

L'acido manganico non ha ancora potuto isolarsi. Quando in una soluzione di manganato di potassa si versa acido solforico debole, tosto si scorge la soluzione da verde tingersi in rosso. Dopo questa mutazione il liquido contiene solfato di protossido di manganese, ed insieme un nuovo acido del manganese (l'acido permanganico) combinato colla potassa: la reazione non è accompagnata da sprigiona-

(1) La concorrenza dell'ossigeno non è assolutamente necessaria: il biossido di manganese può, in presenza della potassa, scindersi in acido manganico ed in sesquiossido di manganese:

$$3MnO^2 = MnO^3 + Mn^2O^3.$$

mento d'ossigeno. Infatti 5 equiv. d'acido manganico contengono gli elementi di 1 equiv. di protossido di manganese, e di 2 equiv. d'acido permanganico.

$$5MnO^3 = MnO + 2(Mn^2O^7).$$

Acido Permanganico. $Mn^2O^7 = 1390$.

§. **669**. — Quando si calcina un misto di nitro, potassa idratata e biossido di manganese, spesso a vece di una massa verde (§. 667), si conseguisce una massa nereggiante, la quale, sciolta nell'acqua, fornisce un liquido di colore rosso vivace. Questo colore è dovuto alla presenza del sale che chiamasi *permanganato di potassa.*

Egualmente si forma l'acido permanganico nella calcinazione del biossido di manganese con un misto di potassa caustica e clorato di potassa, o nella calcinazione del nitrato di barita con biossido di manganese.

Si può isolare l'acido permanganico decomponendo il permanganato di barita con acido fosforico.

L'acido permanganico si compone di

Manganese	49,64
Ossigeno	50,36
	100,00

La sua formola Mn^2O^7 ne esprime l'equivalente =1390, da cui si satura 1 equiv. di base nei permanganati neutri.

§. **670**. — L'acido permanganico è corpo sommamente instabile. Solubile nell'acqua, esso vi si decompone alla temperatura stessa ordinaria in ossigeno, che si sprigiona, ed in biossido di manganese idratato, che si precipita ($Mn^2O^7 = 2MnO^2 + O^3$); la decomposizione procede più sollecita ad una temperatura di +30° o +40°.

La facilità colla quale l'acido permanganico si decompone cedendo ossigeno, spiega la sua grande efficacia come corpo ossidante, e come corpo che altera profondamente le materie organiche. Una soluzione

d'acido permanganico si decolora rapidamente in contatto colla carta da filtro, colla fibra vegetale in generale. Se si versi in una soluzione d'acido permanganico alquanto alcool, tosto si vedrà scomparire la tinta rosea, e prodursi un precipitato di sesquiossido di manganese.

Una soluzione d'acido permanganico si decolora immediatamente quando venga a contatto con una soluzione di solfato di protossido di ferro ecc.

La medesima instabilità si osserva nei permanganati, i quali sono decomposti da tutti i corpi avidi di ossigeno, e perciò esercitanti un'azione riducente.

Manganese e Carbonio.
Carburo di Manganese.

§. **671.** — Il manganese metallico che si ricava dalla riduzione dei suoi ossidi col mezzo del carbone contiene costantemente in combinazione una più o meno grande proporzione di carbonio. Egualmente si carbura il manganese quando si scalda a fusione in contatto con carbone.

Il manganese carburato, trattato con un acido, lascia un residuo di carbonio diviso.

§. **672**. — Il carburo di manganese è sostanza nera somigliante alla grafite, dolce al tatto, lucente, e che macchia la carta su cui si frega. Esso incontrasi nel ferraccio che si ottiene dalla riduzione dei minerali di ferro manganesiferi, e, secondo Wollaston, si rinviene talvolta cristallizzato nei vani che durante il raffreddamento si formano in questo prodotto dell'arte metallurgica.

Manganese e Solfo.
Protosolfuro di Manganese. MnS=545.

§. **673.**—Si conosce un solo grado di solforazione del manganese, cioè il protosolfuro, in cui 1 equiv. di metallo =345 sta in combina-

zione con 1 equiv. di solfo =200, la cui formola è perciò MnS, e che in cento parti contiene:

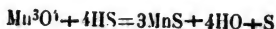
Manganese	63,30
Solfo	36,70
	100,00

§. 674. — Incontrasi benchè raramente questo composto in natura, ed i mineralogi lo designano col nome di *alabandina* o di *blenda di manganese*.

Non si potè ancora ottenere questo solfuro direttamente fondendo insieme il manganese col solfo: sebbene lo si può conseguire per altre vie; scaldando ad esempio fortemente in vaso chiuso un miscuglio di biossido di manganese e solfo: sotto l'azione del calore il biossido di manganese cede tutto il suo ossigeno al solfo, il quale si converte in acido solforoso che si sprigiona; il manganese si unisce con solfo superstite alla ossidazione, e si muta in protosolfuro. La formola seguente esprime chiaramente la reazione

$$MnO^2+2S=MnS+SO^2.$$

Egualmente si ottiene protosolfuro di manganese, quando si scalda l'ossido rosso di questo metallo in una corrente d'acido solfidrico, finchè più non si sprigioni vapore d'acqua; l'ossigeno è tolto dall'idrogeno; il solfo si combina col metallo

$$Mn^3O^4+4HS=3MnS+4HO+S$$

dalla qual formola si comprende che in questo caso la formazione del solfuro è accompagnata da sviluppamento di solfo libero.

Il protosolfuro di manganese preparato coi metodi descritti per la via secca, è una polvere verde, leggera, insolubile nell'acqua, fusibile a calore assai intenso, che non si decompone anche per elevata temperatura, e che trattata con acido cloridrico fornisce protocloruro di manganese ed acido solfidrico

$$MnS+HCl=MnCl+HS.$$

Si ottiene inoltre il protosolfuro di manganese, allorchè si precipita un sale a base di protossido di questo metallo con solfidrato di ammo-

niaca. Il protosolfuro di manganese è in tal caso allo stato d'idrato: al momento della precipitazione è di colore incarnato, ma rimanendo in contatto dell'aria prende una tinta rossa quale è quella dei mattoni, quindi prontamente imbrunisce ossidandosi. Se tosto dopo la precipitazione lo si raccoglie sopra un filtro, quindi si essica fuori del contatto dell'aria, esso perde acqua e si tinge in verde, convertendosi in solfuro anidro. Il protosolfuro di manganese preparato per via umida, per precipitazione, si discioglie prontamente dagli acidi anche deboli; la qual cosa ci dà ragione del non essere i sali a base di protossido di manganese precipitati dall' acido solfidrico.

MANGANESE E CLORO. PROTOCLORURO DI MANGANESE

$MnCl = 788$.

§. 675. — Il protocloruro di manganese si trova in natura sciolto in alcune acque minerali. Si produce semprecchè si fa reagire l'acido cloridrico sopra uno degli ossidi del manganese: quindi esso è il residuo che si ottiene tutta volta che per preparare cloro si ricorre alla reazione dell'acido cloridrico sul biossido di manganese. Quando lo si voglia preparare puro riesce necessario togliere al biossido i carbonati di calce di barita, e gli ossidi di ferro che vi si trovano mescolati: per tal fine giova porre il biossido ridotto in polvere sottile in contatto con acido nitrico allungato, e lasciarvelo per qualche tempo, poi decantato il liquido lavarlo accuratamente. Il residuo si tratta quindi con acido cloridrico puro e concentrato, perchè vi si disciolga, e si converta in protocloruro; nella quale operazione si sviluppa cloro, siccome già dicemmo più volte.

La soluzione di protocloruro di manganese ha una tinta rosea più o meno pronunciata: coll'evaporazione fornisce cristalli che hanno la forma di tavole quadrilatere, le quali assorbono facilmente l'acqua dall'atmosfera, e si mostrano perciò deliquescenti.

Si può ottenere il protocloruro di manganese anidro per diversi procedimenti; per esempio, scaldando il carbonato di protossido di manganese in una corrente di gas acido cloridrico secco, finchè questo gas cessi d'essere assorbito. L'acido carbonico viene in questa rea-

zione discacciato dall'acido cloridrico, il quale poi reagendo sul protossido scambia con esso i componenti, per guisa che ne risultano acqua e cloruro

$$MnO,CO^2+HCl=MnCl+HO+CO^2.$$

Il composto anidro così preparato si mostra come una massa di colore roseo, brillante, di struttura lamellare, che quando si pone in contatto coll'acqua vi si scioglie con elevazione di temperatura, e fornisce una soluzione di colore roseo pallido.

La composizione del sale anidro, è tale che in 100 parti esso contiene

Manganese	43,78
Cloro	56,22
	100,00

esso risulta da 1 eq. di manganese ed 1 eq. di cloro. Sciolto nell'acqua lo si può ottenere cristallizzato, ed a diversi gradi di idratazione. Le tavole quadrilatere che dicemmo ricavarsi dalla evaporazione della sua soluzione, sembrano contenere per 1 eq. di protocloruro 6 eq. d'acqua ($MnCl+6HO$): a moderato calore esse si riducono a non aver più che 2 eq. d'acqua ($MnCl+2HO$). A temperatura di +25° i cristalli summenzionati si sfioriscono; a +35° si mutano in una massa pastosa che si fa liquida compiutamente a +88° perdendo acqua, finchè diventa polverosa. Così alterato il protocloruro di manganese contiene ancora 1 eq. d'acqua, cui perde a temperatura +100°.

La solubilità del protocloruro di manganese nell'acqua varia colle temperature: essa cresce da 0° ascendendo a +62,5°, limite massimo, a cui l'acqua scioglie poco più del suo peso di sale (100 di soluzione contengono 55 di sale anidro), ed oltre al quale la solubilità diminuisce.

È il protocloruro di manganese solubile nell'alcoole: la soluzione ottenuta mercè questo liquido ha colore verde, e col raffreddamento abbandona cristalli incolori. Nell'alcool anidro il protocloruro di manganese anidro si scioglie eziandio in un liquido colorato in verde, da cui si separano cristalli, i quali tengono alcool in combinazione.

Il protocloruro di manganese contrae facilmente combinazione col cloridrato d'ammoniaca, e forma con esso un composto solubile nell'acqua. Per questa ragione una soluzione neutra di protocloruro di manganese è precipitata solo imperfettamente dall'ammoniaca caustica, e non è precipitata se essa contenga un'eccedenza d'acido cloridrico. Il liquido che contiene il doppio sale, lasciato all'aria prontamente s'intorbida, e dà un precipitato di sesquiossido di manganese. Egualmente l'ammoniaca non precipita una soluzione di protocloruro di manganese, quando le sia stata aggiunta una sufficiente proporzione di cloridrato d'ammoniaca.

Scaldato in vaso chiuso il protocloruro di manganese si strugge a calore rosso, senza soffrire decomposizione: non così se trovisi in contatto coll'aria, nel qual caso esso si decompone in parte convertendosi in una massa nera e brillante, in cui pare che il manganese trovisi allo stato di sotto-sale.

§. 676.—Il protocloruro di manganese adoprasi nell'arte tintoria, e come già dicemmo, esso serve a produrre i colori bruni di gradazione diversa, ai quali può dare origine il protossido di manganese, passando a grado superiore di ossidazione. Si adopera eziandio il protocloruro di manganese come disinfettante, essendo decomposto dal carbonato e dal solfidrato di ammoniaca. Per tale sua proprietà esso fu pure adoperato nella purificazione del gas illuminante del carbone fossile: a tale uso non è necessario che esso sia puro; pertanto si possono a tale ufficio destinare le soluzioni che si hanno nelle officine chimiche, quali residui della preparazione del cloro col mezzo del biossido di manganese e dell'acido cloridrico, non arrecando inconveniente la presenza dei cloruri di ferro, di calcio, ecc. Sibbene giova che la soluzione sia priva dell'eccedenza d'acido che per lo più vi s'incontra, il che si ottiene coll'aggiungervi una conveniente proporzione di calce. Il protocloruro di manganese si decompone pel contatto col solfidrato, e col carbonato di ammoniaca che accompagnano il gas illuminante nei depuratori; i prodotti sono solfuro di manganese, carbonato di protossido di manganese, e cloridrato di ammoniaca che rimane sciolto nell'acqua, e che si può ricavare con opportune operazioni.

Si conoscono altri cloruri del manganese, corrispondenti ai composti ossigenati Mn^2O^3 ed Mn^2O^7, ma essi non hanno importanza per le arti.

PROTOSSIDO DI MANGANESE ED ACIDO CARBONICO
CARBONATO DI PROTOSSIDO DI MANGANESE $MnO,CO^2=720$.

§. 677. — Trovasi in natura il carbonato di protossido di manganese, pressochè puro nel minerale che si conosce sotto il nome di *diallogite*, nel quale tuttavia trovasi spesso una più o meno grande proporzione del protossido di manganese sostituita da protossido di ferro, o da calce, o magnesia, o da tutti e tre questi ossidi metallici.

È questo un minerale che si presenta talvolta cristallizzato in romboedri, od in dodecaedri a triangoli scaleni, talvolta conformato in lamelle, tal'altra amorfo in masse compatte. Varia il suo colore, tra il bianco, il giallo, il bruno ed il roseo. La sua densità è $=3,2$ o 3,6.

Si associa nel regno minerale il carbonato di protossido di manganese costantemente col *ferro spatico* (carbonato di protossido di ferro), il quale acquista perciò la proprietà di prestarsi mirabilmente alla fabbricazione dell'acciaio naturale (acciaio di fucina).

Si prepara facilmente il carbonato di protossido di manganese precipitando una soluzione di un sale a base di questo protossido, col mezzo del carbonato di potassa o di soda. È in tal caso una polvere bianca, insolubile nell'acqua, che si decompone per l'azione del calore perdendo l'acido carbonico ed assorbendo ossigeno, e passando all'ossido rosso Mn^3O^4.

Il carbonato di protossido di manganese è solubile nell'acqua satura d'acido carbonico, in cui esso si converte in bicarbonato: egli è in questo stato che esso rinviensi in alcune acque minerali.

Il carbonato di protossido di manganese naturale è anidro. La sua composizione si esprime in 100 parti da

Protossido di manganese	61,80
Acido carbonico . .	38,20
	100,00

La sua formola pertanto è MnO,CO^2. Il sale medesimo ottenuto per precipitazione è idratato ed ha la formola MnO,CO^2+2HO.

Protossido di manganese ed Acido solforico.
Solfato di protossido di manganese $MnO,SO^3=945$.

§. **678.** — Già dicemmo che si ottiene questo sale quando si prepara ossigeno col mezzo della decomposizione del biossido di manganese operata dall' acido solforico ($MnO^2+SO^3=MnO,SO^3+O$). Egualmente esso si trova come residuo nel liquido in cui reagiscono l'acido solforico, il cloruro di sodio ed il biossido di manganese nella preparazione del cloro (vedi §. 276); in questo caso esso è in mescolanza con solfato di soda.

Affine di preparare puro questo sale si fa un miscuglio di biossido di manganese trattato dapprima con acido nitrico (vedi §. 630), con una quantità d'acido solforico concentrato insufficiente a convertirlo tutto in solfato di protossido, quindi lo si scalda a calore rosso in un crogiuolo, finchè cessi compiutamente lo sviluppamento dell' ossigeno. La massa ottenuta si tratta con acqua bollente, la quale scioglie il solfato di protossido di manganese, lasciando l'ossido residuo che non fu intaccato dall'acido. La soluzione concentrata a densità conveniente fornisce il sale in cristalli incolori.

Quando si fa reagire il biossido di manganese con acido solforico allungato con acqua, a cui siasi aggiunta una materia organica facile ad ossidarsi (alcool, melassa, ecc), si ottiene riduzione del biossido a protossido, il quale unendosi con l'acido solforico si converte in solfato.

Il solfato di protossido di manganese risulta dalla combinazione di 1 eq. di protossido $MnO=445$, con 1 eq. d'acido solforico $SO^3=500$, in 100 parti esso contiene

Protossido di manganese	47,09
Acido solforico . . .	52,91
	100,00

È un sale sommamente solubile nell'acqua, la quale ne scioglie quasi la metà del suo peso a temperatura ordinaria, ed alquanto più a $+50^o$; la soluzione ottenuta a questa temperatura, scaldata mag-

giormente, s'intorbida e depone una parte del sale, che si ridiscioglie col ricondursi la temperatura a +50°. È insolubile nell'alcool della densità di 0,85, solubile sensibilmente nell'alcool debole.

Una soluzione di solfato di protossido di manganese concentrata a tal segno che spontaneamente cristallizzi a temperatura di +6°, fornisce un sale, il quale per 1 eq. di sale anidro (MnO,SO^3) contiene 7 eq. d'acqua. La composizione di questi cristalli è pertanto in 100 parti

Solfato anidro . . .	54,55
Acqua	45,45
	100,00

Se poi la concentrazione è tale che la cristallizzazione avvenga tra +6° e +20°, il sale che si ottiene trovasi a grado inferiore di idratazione, talchè non contiene che 5 eq. d'acqua, onde la sua composizione risulta da

Solfato anidro . . .	62,69
Acqua	37,31
	100,00

Finalmente se la cristallizzazione si effettua a temperatura compresa tra +20° e +30°, il sale che si consegnisce contiene minor proporzione d'acqua, ossia 4 eq. soltanto, ed ha la composizione seguente

Solfato anidro . . .	49,72
Acqua	50,28
	100,00

è questo il sale che più frequentemente si ottiene per cristallizzazione (1): esso si sfiorisce leggermente all'aria secca, pel calore si converte in una polvere bianca.

(1) Si conoscono altri gradi d'idratazione del sale di cui discorriamo, i quali contengono 6—5—3—2—1 eq. d'acqua.

Il solfato di protossido di manganese ha reazioni simili a quelle del protocloruro precedentemente descritto, e serve agli usi medesimi nella tintura e nell'impressione delle tele e nella purificazione del gas illuminante, ecc.

Il solfato di protossido di manganese può combinarsi con altri solfati, ad esempio col solfato di potassa, con quello di ammoniaca, col solfato di allumina; con questo esso genera un allume ($MnO,SO^3+Al^2O^3,3SO^3+24HO$) analogo, quanto alla forma, agli allumi già da noi descritti di potassa, soda, ammoniaca (§. 627) (1).

Ossidi di Manganese ed Acido silicico.

§. 679 — Il protossido ed il sesquiossido di manganese si combinano coll'acido silicico: la natura presenta molte di queste combinazioni, nelle quali tuttavia gli ossidi di manganese stanno uniti con altre basi, e fanno parte di sali assai complessi. Il protossido di manganese genera silicati incolori; non così il sesquiossido, il quale comunica ai silicati un colore più o meno pronunciato volgente sempre al violaceo od al rosso. Così si colorano in violaceo od in rosso dal manganese il quarzo amatista, il granato, l'epidoto magnesifero ecc. I silicati contenenti sesquiossido di manganese scaldati in contatto con corpi riducenti, si decolorano pel passaggio del sesquiossido allo stato di protossido. Questi fatti verranno da noi osservati ancora quando parleremo della fabbricazione dei vetri.

Acido manganico e potassa.
Manganato di potassa $KO,MnO^3=1234$.

§. 680. — Già abbiamo detto come si formi l'acido manganico, quando si fonde un miscuglio di potassa caustica, nitro, e biossido

(1) Questo sale si trova bello e formato in natura in una regione dell'Africa ad Alyoa-Bay (Berzelius).

di manganese, o solo un miscuglio di quest'ossido con potassa caustica coll'intervento dell'ossigeno atmosferico. Dalla massa in tal guisa ottenuta si può ricavare il manganato di potassa sciogliendola in poca quantità d'acqua, decantando il liquido reso limpido pel riposo, ed abbandonandolo all'evaporazione fuori del contatto coll'aria. Il manganato di potassa si rappiglia in cristalli verdi, che si possono quindi seccare collocandoli sopra un corpo assorbente.

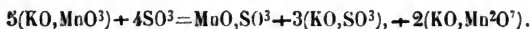
La soluzione del manganato di potassa è di colore verde smeraldo. Essa presenta alcune proprietà, le quali provengono dalla instabilità dell'acido manganico.

Se la soluzione di manganato di potassa si allunga con molt'acqua, essa cangia di colore, dal verde al violaceo, e quindi al rosso vivo: frattanto essa s'intorbida, e depone un sedimento di sesquiossido di manganese, mentre una parte della potassa si fa libera.

La colorazione in rosso è indizio della formazione di permanganato di potassa. L'equazione seguente esprime chiaramente questa decomposizione

$$3(KO,MnO^3)+2HO=KO,Mn^2O^7+MnO^2+2KO,HO.$$

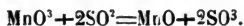
Gli acidi decomponendo il manganato di potassa, lo colorano in rosso per formazione di permanganato: in pari tempo si forma un sale a base di protossido di manganese; così avviene coll'acido solforico debole

$$5(KO,MnO^3)+4SO^3=MnO,SO^3+3(KO,SO^3),+2(KO,Mn^2O^7).$$

Egualmente la soluzione del manganato di potassa si tinge in rosso pel solo contatto coll'aria atmosferica: la qual mutazione dipende dall'azione dell'acido carbonico sulla potassa, e dall'isolamento dell'acido manganico che spontaneamente si cangia in acido permanganico deponendo protossido di manganese, il quale in contatto con l'ossigeno tosto si converte in sesquiossido. L'addizione di un acido in eccedenza ad una soluzione di manganato di potassa, vi cagiona rapidamente una colorazione in rosso; se la temperatura del liquido è alquanto elevata, bene spesso ha luogo una compiuta decolorazione. L'acido permanganico infatti si decompone perdendo ossigeno.

Il manganato di potassa si decompone pel contatto dei corpi riducenti. La soluzione di questo sale si decolora solo che si provi a filtrarla attraverso alla carta; questa si copre di sesquiossido di man-

ganese. Eguale decomposizione cagionano in questa soluzione le materie organiche ossidabili. Bastano a produrre questo effetto le particelle di materie organiche, od i vapori di analoga natura che trovansi sparsi nell'aria; talchè la soluzione di manganato di potassa non si può conservare inalterata che in recipienti chiusi.

Rapidamente decompongono il manganato di potassa i corpi avidi di ossigeno, quali sono ad esempio l'acido solforoso ed i solfiti: l'acido solforoso libero o combinato decompone l'acido manganico, onde nasce acido solforico

$$MnO^3+2SO^2=MnO+2SO^3.$$

Reazioni analoghe a quelle che descrivemmo si ottengono col manganato di soda.

Acido permanganico e potassa.
Permanganato di potassa KO,Mn^2O^7,=1979.

§. **681.** — Si prepara il permanganato di potassa facendo un miscuglio di 4 parti di biossido di manganese in polvere sottile, e 3 ¹/ parti di clorato di potassa, ed aggiungendovi 5 parti di potassa caustica sciolta in una piccolissima proporzione d'acqua. Il miscuglio si essica, quindi si polverizza, ed introdotto in un crogiuolo di terra, lo si scalda a calore rosso scuro, e si mantiene a questa temperatura per un'ora all'incirca. La massa raffreddata si tratta con acqua bollente in grande quantità; la soluzione si filtra col mezzo di un imbuto, il cui collo siasi chiuso con uno stoppaccio di amianto, e resa limpida si evapora a concentrazione conveniente, talchè abbandonata quindi a se stessa deponga cristalli di permanganato di potassa.

L'impiego di molt'acqua nel trattare la massa ottenuta dal miscuglio sopraddescritto, è consigliato da ciò che insieme al permanganato di potassa si forma per lo più del manganato di potassa, il quale sciolto in molta acqua si risolve in permanganato e sesquiossido che si precipita. Quando vogliasi evitare l'impiego di grande quantità di acqua e si intenda di conseguire una soluzione concentrata di permanganato, giova trattare il miscuglio fuso con poca acqua, ed al

liquido ottenuto aggiungere a poco a poco acido nitrico allungato con acqua finchè il suo colore riesca d'un bel violacco schietto. L'acido nitrico decompone il manganato, formando alquanto nitrato di potassa, e determinando la formazione di nuovo permanganato.

La reazione per cui si produce il permanganato di potassa è facile a spiegarsi. È infatti il clorato di potassa che converte il manganese in acido permanganico, convertendo se stesso in cloruro di potassio.

Il permanganato di potassa cristallizza in aghi di colore purpureo scuro, ha sapore dolcigno, astringente; si scioglie in 15 o 16 volte il suo peso d'acqua; la sua soluzione è di un bel colore rosso. La soluzione di questo sale si conserva inalterata purchè non venga tocca da verun corpo riducente.

Se facciasi soluzione di permanganato di potassa e vi si aggiunga alquanto zucchero, poscia si scaldi moderatamente, si vedrà il suo colore mutarsi dal rosso al verde; evidentemente ciò ha luogo pel passaggio dell'acido permanganico ad acido manganico. Se la quantità dello zucchero è sufficiente e la reazione si protrae bastevolmente, la soluzione si scolora affatto, con precipitazione di sesquiossido di manganese.

Eguale decolorazione succede, ma più pronta e quasi istantanea, quando alla medesima soluzione si aggiunge un corpo riducente, come ad esempio acido solforoso, od un solfito solubile; un acido nitrico il quale contenga acido nitroso od iponitrico, od una soluzione di un sale a base di protossido di ferro ecc., tutti corpi avidi di ossigeno e che decompongono l'acido permanganico. Su questi fatti si fondano alcuni usi del permanganato di potassa, dei quali diremo a suo tempo.

Zinco Zn=406,6.

§. **682.** — Tra i metalli che si prestano a maggior numero di applicazioni, sia di per sè, sia in virtù dei loro composti diversi, deve annoverarsi certamente lo zinco. I monumenti d'arte ed i documenti storici di tempi remotissimi da noi, ci fanno persuasi che già le antichissime nazioni facevano uso di questo metallo, tuttochè non lo

conoscessero ancora allo stato d'isolamento. La scoperta dello zinco metallico risale soltanto al principio del 13° secolo, epoca in cui il rinomato alchimista Paracelso pel primo lo isolò.

Non si rinviene mai in natura lo zinco metallico (nativo), sibbene in combinazione collo solfo nella *blenda*, ed allo stato di silicato o carbonato d'ossido nei minerali, che si conoscono sotto il nome di *calamina* o *giallamina*; da questi minerali si ricava lo zinco col soccorso di procedimenti particolari, dei quali parleremo nella terza parte di questo Manuale.

§. **683**. — Lo zinco è un metallo solido alla temperatura ordinaria, di colore bianco brillante volgente leggermente all'azzurro. La sua frattura è manifestamente cristallina, e mostra le superficie piane di prismi a quattro od a sei facce. A temperatura comune è lo zinco puro poco flessibile, fragile; può tuttavia col martellamento appianarsi in foglie sottili. Lo zinco del commercio, probabilmente perchè impuro, si mostra meno docile al martello, e facilmente si rompe; non così se si scalda a +150°, alla qual temperatura esso può assoggettarsi al martellamento, può laminarsi e conformarsi in fili. Scaldato a +205° esso ridiviene fragile, e può polverizzarsi. Il punto di fusione dello zinco è a +423° (secondo Daniell +412°). Fatto liquido per l'azione del calore, e portato a +505° in contatto dell'aria, lo zinco si accende, e brucia con una fiamma splendente di luce azzurrognola ed abbagliante, spandendo denso fumo bianco che nell'aria si rappiglia in fiocchi leggeri d'ossido di zinco. Portato a temperatura corrispondente al rosso bianco, lo zinco entra in bollizione, e può distillarsi. Lo zinco fuso, e rappigliato quindi per raffreddamento, ha densità =6,862, col martellamento esso acquista densità maggiore, eguale cioè a 7,215. Lo stesso dicasi dello zinco laminato, la cui densità è maggiore di quella dello zinco fuso ed abbandonato a spontaneo raffreddamento. Lo zinco laminato inoltre presenta alla frattura una struttura granosa, mentre lo zinco in getti mostra alla frattura chiaramente la sua struttura cristallina lamellare.

Lo zinco esposto all'aria umida in cui tuttavia non si contenga acido carbonico, conserva inalterato il suo splendore metallico, e non soggiace ad ossidazione: non così se l'aria contenga anche poco acido carbonico, nel qual caso, esso si copre tosto di una pellicola che è di carbonato d'ossido di zinco: all'ordinaria temperatura lo zinco non decompone l'acqua, purchè non si trovi contemporaneamente in

contatto coll'aria; ma se ridotto in limatura lo si bagna con acqua, quindi si abbandona a sè, dopo qualche tempo si colora in bigio chiaro: questa alterazione è accompagnata da sprigionamento d'idrogeno. Una lastra di zinco esposta all'aria umida si copre di una patina grigia chiara (di sott'ossido), la quale osta all'ulteriore sua ossidazione.

A temperatura elevata lo zinco acquista una energica affinità per l'ossigeno, di guisa che non solo esso può ossidarsi direttamente, ma può inoltre operare come riducente sopra altri ossidi metallici. In tale condizione di temperatura esso decompone facilmente il vapore d'acqua, ossidandosi e generando idrogeno.

Lo zinco si discioglie nel maggior numero degli acidi (solforoso, solforico, cloridrico, acetico, ecc.) allungati con acqua; la sua dissoluzione è accompagnata da sprigionamento d'idrogeno (1), il prodotto varia secondo la natura dell'acido.

Lo zinco è prontamente intaccato, specialmente sotto l'influenza del calore, dagli alcali idratati (potassa, soda); esso si ossida a dispendio dell'ossigeno dell'acqua, e la reazione è accompagnata da sviluppamento d'idrogeno. La decomposizione dell'acqua muove dalle due affinità riunite dello zinco per l'ossigeno, e dell'alcali per l'ossido di zinco, il quale colle basi energiche si comporta a modo degli acidi.

Lo zinco metallico precipita dalle loro soluzioni saline pressochè tutti gli altri metalli, ora all'ordinaria temperatura, ora col soccorso del calore talvolta ridotti, talvolta allo stato d'ossido, ossidandosi esso stesso a dispendio dell'acqua con isvolgimento d'idrogeno (2).

Dal complesso di questi fatti risulta evidente essere lo zinco nel novero dei metalli, i quali godono di potere elettrico positivo assai

(1) Un fatto singolare presenta lo zinco nella sua reazione cogli acidi: la sua dissoluzione nell'acido solforico si fa assai più agevolmente in vasi di metallo che in vasi di vetro: probabilmente perchè il contatto con un altro corpo metallico ne esalta il potere elettro-positivo. Per la stessa ragione dovrà spiegarsi la maggior prontezza colla quale si discioglie negli acidi lo zinco impuro del commercio, in paragone dello zinco puro preparato con procedimenti chimici. Lo zinco esente da ogni traccia di metallo straniero, resiste talvolta all'acido solforico debole per modo che si potrebbe scambiare con altro metallo.

(2) In una soluzione di solfato di sesquiossido di ferro lo zinco si ossida, si discioglie, e precipita sesquiossido di ferro.

pronunciato nelle reazioni, e che perciò hanno grande tendenza ad unirsi coi corpi elettro-negativi. Onde si spiega non solo il pronto ossidarsi dello zinco in presenza degli acidi, la decomposizione dell'acqua che esso opera in contatto tanto con gli acidi quanto colle basi più energiche, e la riduzione che egli è capace di produrre di molti altri metalli, ma l'azione proteggitrice che questo metallo esercita sovra altri metalli, ferro, rame, argento, ecc. Si pongano in una cassola di porcellana pezzi distinti di diversi metalli, ferro, rame, argento, stagno, piombo, in guisa che non si tocchino reciprocamente, e sovr'essi si versi acido nitrico allungato; dopo qualche tempo l'acido reagirà sopra tutti i metalli, e questi vi si dilegueranno: ma la cosa procederà altrimenti se nella medesima cassola si ponga una lastra di zinco con cui tutti gli altri metalli vengano a contatto. Lo zinco solo in tal caso si discioglierà, e proteggerà dall'ossidazione gli altri metalli, i quali solo saranno aggrediti dall'acido quando lo zinco si sarà interamente dileguato. Egualmente eserciterà lo zinco la sua azione preservante quando si operi con un altro acido (solforico, cloridrico). L'oro, il platino saranno essi pure difesi dall'azione dell'acqua regia per la presenza dello zinco. Un'applicazione interessante di questo principio fu fatta da Dawy nel protegggere dall'ossidazione il rame di cui si intonacano le carene dei vascelli. Il rame immerso nell'acqua marina prontamente si altera, per l'azione che sovr'esso esercitano i materiali salini sciolti nell'acqua medesima: la sua alterazione si sospende quando in contatto con esso si ponga una lastra di zinco, la quale attrae, come più elettro-positiva, i materiali elettro-negativi, che avrebbero aggredito il rame. Egualmente una lastra di ferro trovasi protetta dall'ossidazione, tuttochè immersa nell'acqua marina, quando si trovi in contatto con una lamina di zinco.

Non è a dirsi che quando lo zinco si trovi compiutamente ossidato, cessa affatto la sua efficacia, come ostacolo all'ossidazione del rame e del ferro.

§. **684.**—Lo zinco che trovasi in commercio non è puro: esso contiene per lo più $^1/_{100}$ del suo peso di corpi stranieri, quali sono, il piombo, il ferro, il carbonio, il rame, il cadmio, l'arsenico (1). In tale stato lo zinco può servire ad usi diversi nell'industria; non così ogniqualvolta

(1) Diremo a suo tempo come si possa riconoscere la presenza di questi d versi metalli.

esso si destina ad operazioni analitiche nei laboratorii. Per ciò usasi sottoporlo alla distillazione; il qual mezzo tuttavia non fornisce zinco assolutamente puro, potendo esso ancora contenere piombo, arsenico, cadmio, sia perchè corpi naturalmente volatili, sia perchè i vapori di zinco seco li trascinano. A togliere interamente l'arsenico, che è il metallo che più nuoce agli usi dello zinco, si procede nel modo seguente. Si fonde lo zinco, e si converte in granaglie versandolo in sottil filo entro un alto vaso ripieno d'acqua fredda (§. 47). Le piccole masse così ottenute si asciugano all'aria poi si polverizzano colla triturazione. La polvere s'introduce in un crogiuolo, disponendovela a strati alternativi con nitrato di potassa in polvere (1 parte di questo sale e 4 parti di metallo): sul miscuglio si getta ancora alcun poco di nitro, quindi si pone il crogiuolo in un piccol forno, entro carboni accesi, e vi si scalda fino a compiuta fusione. Struggesi pel primo il nitro, poi il metallo: bentosto una viva deflagrazione si produce, la quale è segno di ossidazione : questa aggredisce in parte lo zinco, ed in totalità l'arsenico. Cessata la reazione si abbandona il crogiuolo al raffreddamento, poi si rompe, e dalla massa metallica ottenuta si separano meccanicamente le scorie. Lo zinco così preparato va esente interamente d'arsenico.

Purissimo si conseguirebbe lo zinco riducendolo dal suo ossido o dal suo carbonato col mezzo del carbone : la purezza del materiale zincifero impiegato sarebbe guarentigia della purezza del prodotto.

§. **685**. — Lo zinco metallico ha molte applicazioni, delle quali gioverà dar breve cenno.

Nelle arti meccaniche si fa al presente frequentissimo uso dello zinco in lamine. Con esso si cuoprono ben sovente gli edifizii pubblici e le domestiche abitazioni, nel qual uso esso si sostituisce con molto vantaggio alle lastre di piombo, ed alle tegole, alle ardesie, alle pietre schistose che per lo più servono a tale uso nelle nostre costruzioni. Le lamiere di zinco pregiansi specialmente pel loro piccol peso, il quale permette di dare molta leggerezza alle travature che debbono sostenerla. Lo zinco esposto alle influenze atmosferiche si cuopre tosto di un leggero strato d'ossido o di carbonato, il quale vi fa una patina proteggitrice, da cui viene impedita l'ulteriore ossidazione. Si rimprovera a ragione allo zinco la sua combustibilità, per la quale in caso d'incendio esso si comporta come alimento alla fiamma, e come mezzo di propagazione della combustione. Il metallo

d'altronde fondendosi ed accendendosi cade dal tetto in forma di gocce di fuoco, le quali tornano pericolose ai pompieri, ed a quelli in generale che si adoperano nello spegnere l'incendio. Questo danno tuttavia si scema considerevolmente quando alla travatura di legno si sostituisca un'armatura di ferro, la quale come incombustibile, se non impedirà la fusione dello zinco, non potrà tuttavia cagionarne l'accensione.

Nell'impiegare lo zinco a coprire gli edifizii debbesi por mente alla mutazione considerevole di volume che questo metallo prova pei cangiamenti di temperatura. È infatti lo zinco uno dei metalli più dilatabili pel calore (1). Una lastra di zinco di parecchi metri quadrati di superficie che si fissasse a permanenza con chiodi sopra una armatura di un tetto, mentre la temperatura dell'aria è di 25 o 30 gradi sopra lo zero, sopravvenendo il freddo invernale si restringerebbe notevolmente, ed o schianterebbe i chiodi che la fissano, o, resistendo questi, si romperebbe. Giova adunque nel coprire gli edifizii, impiegare lastre di zinco non molto estese, e commetterle insieme in modo che libero ad esse rimanga il movimento che vi deve cagionare il restringimento nella fredda stagione e la dilatazione nei caldi giorni dell'estate (2).

Usasi con vantaggio lo zinco nella costruzione delle docce e gron daie, e dei canali coi quali si riceve dal tetto e si conduce al suolo od in condotti sotterranei l'acqua piovana; nella costruzione delle tinozze pei bagni, e dei serbatoi d'acqua, ogni qualvolta tuttavia questa non debba servire ad usi domestici.

La pieghevolezza e la malleabilità che lo zinco acquista quando è portato alla temperatura di +150°, lo rende capace di ricevere impronte di punzoni e stampi, e perciò alla confezione di molti oggetti d'arte che servono d'ornamento alle nostre abitazioni od ai pubblici edifizii, siccome cornici, fregi, capitelli ecc. La durezza che lo zinco

(1) Una lastra di zinco della lunghezza di 322 metri a temperatura di 0°, portata a +100°, prende la lunghezza di 323 metri, coll'accrescimento perciò di 1 metro.

(2) Giova qui rammentare che i corpi metallici sono buoni conduttori dell'elettrico, e che le masse metalliche son quelle sulle quali più facilmente si porta l'elettrico atmosferico. Il coprire gli edifizii con zinco deve adunque renderli più soggetti ad essere colpiti dal fulmine: perciò sarebbe da consigliarsi di munirli di parafulmini.

prende col successivo raffreddamento, assicura una ragguardevole durata agli oggetti così fabbricati, i quali inoltre sono capaci di ricevere tinte e vernici diverse, e si prestano così ai diversi pensieri dell' artefice.

Egualmente si acconcia lo zinco a lavori di getto, come statue, candelabri, bassi rilievi e simili, tanto pei monumenti pubblici, quanto per decorazione delle private abitazioni; la perfetta liquidità a cui giunge questo metallo quando è strutto per virtù del calore, la non molto elevata temperatura che si richiede per struggerlo, la precisione finalmente colla quale esso riempie le forme, ritraendone fedelmente gl'incavi ed i rilievi, e finalmente il basso suo prezzo in paragone delle leghe metalliche, fanno sì che esso nel maggior numero dei casi prenda il posto del bronzo e dell'ottone, che a tali usi altra volta si destinavano quasi esclusivamente.

Lo zinco si presta assai bene al lavoro della trafila. Una spranghetta di questo metallo scaldata a temperatura conveniente perchè acquisti la necessaria duttilità, si converte dapprima in un cordoncino facendolo passare frammezzo a due cilindri scanalati; poi si muta in filo col mezzo della trafila: questa seconda operazione non richiede riscaldamento. I fili di zinco si adoprano al presente nella fabbricazione delle tele, delle funi, delle reti metalliche, a legare i turaccioli coi quali si chiudono le bottiglie di vino di Sciampagna, ed altri liquidi spumeggianti; nell'orticoltura per legare le piante ai loro sostegni ecc., nei quali usi essi si sostituiscono vantaggiosamente ai fili di ferro, d'ottone ecc.

I fisici fanno grande uso dello zinco per la costruzione degli apparecchi elettro-motori, dei quali si servono nella telegrafia elettrica, nella galvanoplastica, nella galvanotipia ecc.

I chimici poi si servono dello zinco per la preparazione dei suoi composti, dei quali parleremo più oltre, per la precipitazione dell'argento dalle soluzioni de' suoi sali ecc.

Il buon prezzo a cui ora si smercia lo zinco, fu cagione che si pensasse di sostituirlo ai metalli più frequentemente usati (rame, stagno ecc.), nella fabbricazione degli strumenti culinari. Badisi tuttavia che lo zinco facilmente si ossida, e che tanto l'ossido di zinco, quanto i suoi sali hanno un'azione gagliarda venefica. Nuocerebbe poi grandemente l'uso dei vasi di zinco, quando in essi si preparassero ali-

menti acidi, o che potessero inacidirsi. Queste considerazioni persuadono doversi lo zinco proscrivere dalla cucina.

Lo zinco è parte essenziale di alcune leghe metalliche (ottone, similoro, argentano ecc.), delle quali diremo a suo tempo.

Zinco ed ossigeno.

§. **686**. — Si conoscono tre gradi d'ossidazione dello zinco, dei quali primo è il sottossido, secondo il protossido, terzo il biossido; di questi il più importante è il protossido, il solo che abbia proprietà basiche, il solo altresì di cui finora si siano avvantaggiate le arti.

Protossido di zinco ZnO=506,6.

§. **687**. — Trovasi raramente in natura il protossido di zinco; esso si presenta unito agli ossidi di ferro e di manganese nel minerale che chiamasi la *Franclinite*. Unito coll'acido carbonico od all'acido silicico, esso costituisce i minerali che si indicano col nome di *calamina* o *giallamina*.

Già abbiam detto come lo zinco portato a temperatura corrispondente al calore rosso, venendo in contatto dell'aria, si accenda e bruci vivamente con fiamma bianca-azzurrognola risplendentissima. Se la operazione si faccia in un crogiuolo di terra alquanto profondo, rimuovendo continuamente la massa dello zinco fuso, e lanciando all'uopo sovr'esso una corrente d'aria o di gas ossigeno, si potrà convertire tutto lo zinco in ossido, di cui una parte si perderà nell'atmosfera, un'altra si rimarrà nel crogiuolo aderente alle sue pareti (§. 45, fig. 45).

Quest'ossido di zinco, cui già conobbero gli alchimisti, i quali il chiamarono dall'aspetto e dalla sua leggerezza, *fiori di zinco*, o *lana filosofica*, o *nihil album* ecc., prese il nome di *protossido di zinco*. La sua composizione in 100 parti si rappresenta da

Zinco	80,26
Ossigeno	19,74
	100,00

Se partendo da questa composizione cerchiamo quanto di zinco si combini con 100 d'ossigeno per formare quest'ossido, troviamo il numero 406,6 il quale perciò è l'equivalente di questo metallo. Oltracciò vedremo che il peso 506,5 d'ossido di zinco è appunto quello che nei sali neutri satura 1 eq. d'acido, ed è perciò l'equivalente dell'ossido medesimo. La formola pertanto di quest'ossido è ZnO.

L'ossido di zinco preparato in questo modo è per lo più mescolato con particelle di zinco non ossidato, dalle quali tuttavia è facile separarlo triturandolo, diluendolo nell'acqua, e procedendo alla levigazione. Così purificato e ridotto a secchezza, esso è una polvere bianca, insipida ed inodora; quando si scalda prende una tinta giallognola cui perde col raffreddamento: esso è inalterabile per l'azione del calore, e fisso a qualunque temperatura, ma fusibile in un vetro trasparente (1), la sua densità è =5,6.

Questo modo di preparazione dell'ossido di zinco per via secca è quello appunto, che opportunamente modificato quanto alla forma degli apparecchi si segue nelle officine, nelle quali si prepara questo ossido per uso delle arti.

Trovasi l'ossido di zinco prodotto per ossidazione diretta del metallo nei forni delle officine metallurgiche, talvolta in cristalli, i quali hanno la forma di prismi esagonali corti, pellucidi od opachi, ma sempre colorati in giallo. In alcuni forni nei quali si lavorano minerali di ferro zinciferi, si formano intorno alla loro bocca concrezioni bianche giallognole o verdeggianti, le quali prendono il nome di *tuzie* o *cadmie dei forni;* queste sono per così dire esclusivamente costituite da ossido di zinco, a cui vanno unite piccole proporzioni di

(1) È errore il credere che nella combustione dello zinco sia l'ossido che si volatilizza, e rappigliandosi per raffreddamento nell'aria vi si precipiti sotto forma di fiocchi. È lo zinco metallico quello che come volatile si converte in vapori, i quali a contatto dell'ossigeno atmosferico si convertono in ossido ardendo con apparenza di fiamma. L'ossido già formato può essere, ed è difatto, meccanicamente trascinato dalla corrente dell'aria che o spontaneamente si stabilisce nel crogiolo, o vi si determina ad arte colla insufflazione.

ossidi di ferro, talvolta d'ossido di piombo, e si impiegano sia per l'estrazione dello zinco, sia nella fabbricazione dell'ottone.

Nei laboratorii chimici si prepara spesso il protossido di zinco calcinando il suo carbonato.

§. **688.** — Allorquando ad una soluzione di solfato di protossido di zinco si aggiunge una soluzione di potassa o di soda caustica, si ottiene tosto un precipitato, il quale tuttavia, per poco che si ecceda nel precipitante, prontamente si dilegua. Il precipitato che si produce in tal guisa è il protossido di zinco idratato ZnO,HO.

Lo scomparire del protossido di zinco in un liquido alcalino è indizio del suo combinarsi, formando composti solubili. Può infatti unirsi l'ossido di zinco colla potassa, colla soda, e formare dei zincati.

L'ossido di zinco è pure solubile nell'ammoniaca: questa dissoluzione si decompone in parte quando si allunga con molta acqua: abbondonata a sè fornisce cristalli d'ossido di zinco idratato ZnO,HO.

Queste reazioni le quali si producono con grande facilità sull'ossido di zinco ottenuto per precipitazione, non si determinano che con grande stento quando si opera sopra l'ossido di zinco ottenuto per via secca, il quale resiste alle soluzioni alcaline anche concentrate senza discioglierꞏvisi. È tuttavia facil cosa combinare l'ossido di zinco anidro colla potassa o colla soda, fondendolo con queste basi in un crogiuolo d'argento: la massa fusa trattata con acqua vi si discioglie compiutamente; la soluzione contiene zincato di potassa o di soda.

L'ossido di zinco è la base di tutti i sali di questo metallo, dei quali diremo tra poco.

L'ossido di zinco anidro, preparato per via secca, non ebbe per lungo tempo altra applicazione che come uno dei più energici medicamenti dei quali si vale l'arte salutare: ma in questi ultimi tempi esso acquistò gran valore nell'industria chimica, dacchè si conobbe che esso può con vantaggio sostituirsi alla cerusa o carbonato di protossido di piombo, nella pittura ad olio, nell'arte del coloraio, del verniciatore ecc. Il suo pregio precipuo consiste nel non annerirsi sotto l'influenza dell'acido solfidrico e del solfidrato d'ammoniaca, non già perchè non si converta in solfuro, ma perchè questo è bianco. Quindi la fabbricazione dell'ossido di zinco divenne un'arte chimica speciale, per la quale si adottarono procedimenti ed apparecchi di

tal fatta che per essi si possono in breve tempo preparare quantità stragrandi di prodotto. Della preparazione industriale di quest'ossido diremo nella terza parte di questo Manuale. Capace di combinarsi coll'acido silicico, esso s'impiega al presente nella fabbricazione di alcuni cristalli, nella pittura sopra la porcellana ecc.

§. **689.** — Lo zinco abbandonato a sè in contatto coll'aria umida si copre d'una patina bigia nera, la quale si considera come il sott' ossido di questo metallo, la cui formola è perciò Zn^2O. Esso non è basico: in contatto cogli acidi si risolve in zinco metallico ed in protossido ZnO; lo zinco superstite si discioglie nell'acido con produzione d'idrogeno. Il sott'ossido formatosi in tal guisa resta aderente allo zinco sottoposto e non se ne stacca anche per assai forte fregamento; sovr'esso si può scrivere con colori ad olio seccativo, senza che debbasi temere che l'acqua cancelli i caratteri. Lastrelle di zinco possono molto bene servire per segnarvi i nomi delle piante che si coltivano nei giardini botanici.

§. **690.** — Il protossido di zinco idratato, ZnO,HO, posto in contatto con acqua ossigenata si muta in biossido ZnO^2, corpo instabile, non basico, che di leggeri si risolve in ossido di zinco ZnO, ed in ossigeno che si svolge.

Zinco e carbonio.

§. **691.** — Lo zinco del commercio, trattato con acido cloridrico o con acido solforico, vi si discioglie, lasciando un residuo di una sostanza nera, fioccosa, la quale contiene carbonio. Può adunque lo zinco combinarsi col carbonio e formare un carburo, e ciò avviene nella riduzione di questo metallo dai suoi ossidi mescolati con carbone. Colla deflagrazione dello zinco misto a nitrato di potassa, si ottiene zinco privo di carbonio, e che si discioglie negli acidi senza residuo (v. §. 684).

ZINCO E SOLFO.
PROTOSOLFURO DI ZINCO $ZnS=606,6$.

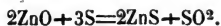
§. **692.** — È questo il solo grado di solforazione che si conosca dello zinco. La natura ce lo presenta abbondantemente nel regno minerale, nella specie conosciuta sotto il nome di *blenda* o *zinco solforato* (1).

È questo minerale privo di splendore metallico; il suo colore varia dal giallo al bruno; cristallizza in tetraedri, in ottaedri, od in dodecaedri; spesso s'incontra conformato in globuli, in lamelle, od in masse di struttura fibrosa. La sua densità è $=4,16$. È sostanza infusibile al cannello; scaldato all'aria si ossida difficilmente, e tramanda debole odore d'acido solforoso.

Raramente s'incontra questo solfuro allo stato di assoluta purezza: e quasi costantemente lo si rinviene unito con protosolfuro di ferro, col quale sembra contrarre chimica combinazione in proporzioni definite.

§. **693.** — Può ottenersi il protosolfuro di zinco artificialmente per via secca e per via umida.

La combinazione diretta dello zinco col solfo riesce assai malagevole; l'unione di questi due corpi non si fa che a temperatura molto superiore a quella a cui il solfo si volatilizza. Può il solfuro di zinco prodursi quando si scalda zinco metallico con altri solfuri capaci di decomporsi e cedergli in tutto od in parte il loro solfo, quali sono il solfuro di mercurio, ed i polisolfuri alcalini; ma la solforazione dello zinco è in questi casi accompagnata da esplosione violenta e pericolosa. Per conseguire solfuro di zinco giova meglio scaldare un miscuglio d'ossido di zinco anidro e solfo, finchè nulla più si volatilizzi di quest'ultimo. La reazione dei due corpi genera acido solforoso e solfuro di zinco

$$2ZnO+3S=2ZnS+SO^2.$$

(1) In alcuni prodotti di officine metallurgiche si produce un solfuro di zinco la cui composizione sarebbe Zn^2S, e che dovrebbe perciò chiamarsi *sottosolfuro di zinco*.

L'ossido di zinco anidro inoltre può convertirsi in solfuro, reagendo sotto l'influenza di moderato calore con gas acido solfidrico secco, che sovr'esso si conduca a modo di corrente. Si forma in tal caso acqua e solfuro

$$ZnO+HS=ZnS+HO.$$

Il solfuro di zinco ottenuto coi metodi indicati, è una polvere leggera, voluminosa, di colore giallo di paglia, insolubile nell'acqua, solubile con difficoltà nell'acido cloridrico concentrato: disciogliendosi genera acido solfidrico (1).

Più agevolmente si produce il solfuro di zinco per via umida. Se in una soluzione di solfato d'ossido di zinco si conduce una corrente d'acido solfidrico, si ottiene un precipitato di solfuro di zinco: la precipitazione è pronta in sul principio, specialmente quando la soluzione sia perfettamente neutra: ma la formazione del solfuro si arresta allorchè, precipitata buona parte dello zinco, il liquido ha acquistata una forte acidità; e ciò perchè il solfuro di zinco è decomposto dagli acidi concentrati (solforico, cloridrico) e gagliardi. Se tra i sali solubili di zinco si sceglie l'acetato, la precipitazione dello zinco col mezzo dell'acido solfidrico riesce compiuta; l'acido acetico infatti non decompone il solfuro di zinco in presenza dell'acqua.

Meglio riesce la preparazione del solfuro di zinco quando si faccia passare una corrente d'acido solfidrico in una soluzione di ossido di zinco nella potassa o nella soda caustica: ovvero quando a precipitare lo zinco da un sale (solfato ad esempio) si adoperi un solfuro alcalino, come sarebbero il solfuro di potassio, il solfuro di sodio, il solfidrato d'ammoniaca. L'acido infatti che si separa dal sale di zinco, trova nella potassa, nella soda, nell'ammoniaca una base con cui combinarsi, e perciò si fa inerte sul solfuro di zinco che si precipita (2).

(1) Nei cammini metallurgici nei quali si lavorano i minerali di zinco si depone talvolta del solfuro di zinco in pagliuole cristalline identiche a quelle della blenda naturale.

(2) Col monosolfuro di potassio la reazione succede secondo l'equazione

$$ZnO,SO^3+KS=ZnS+KO,SO^3.$$

Col solfidrato d'ammoniaca la reazione si effettua giusta l'equazione

$$ZnO,SO^3+AzH^3,HS=ZnS+(AzH^3,HO),SO^3.$$

Il solfuro di zinco ottenuto per precipitazione nei modi anzidescritti ritiensi quale un idrato: l'essiccazione ne discaccia l'acqua, e lo converte in solfuro anidro.

Si compone il solfuro di zinco in 100 parti da

Zinco	67,03
Solfo	32,97
	100,00

Composizione corrispondente alla formola ZnS.

Il solfuro di zinco naturale (blenda) scaldato in contatto dell'aria a temperatura conveniente si ossida, genera acido solforoso e si converte in solfato con eccedenza d'ossido (solfato basico), il quale per ulteriore riscaldamento si decompone perdendo l'acido solforico e convertendosi in ossido. Scaldato con carbonato di calce e carbone in forni appropriati esso si converte in zinco metallico, perdendo il suo solfo. La presenza di un metallo dotato di molta affinità pel solfo, quale è il ferro, rende facile la riduzione e la revivificazione dello zinco. Da questo breve cenno si comprende come la blenda o solfuro di zinco, che per lungo tempo fu considerata come materia di cui non potesse avvantaggiarsi l'industria metallurgica, e che, o non si estraeva dalle viscere della terra, od estratta insieme con altri minerali si rigettava siccome inutile, può tuttavia servire benissimo alla preparazione dello zinco metallico. I metodi che a tal uopo si seguono possono variare secondo le circostanze, e noi ne parleremo discorrendo in altra occasione della metallurgia dello zinco.

§. **693** *bis*.—Il solfuro di zinco può combinarsi coi solfuri alcalini formando doppi solfuri. Esso può inoltre combinarsi con l'ossido di zinco: la natura presenta nel regno minerale un ossisolfuro di zinco, il quale si produce altresì nei forni metallurgici, e la cui composizione si esprime dalla formola ZnO,4ZnS: sostanza che cristallizza in prismi a 6 facce, di colore giallo, ed aventi una densità =3,9. Facendo scorrere una corrente di gas solfidrico sopra solfato di zinco secco scaldato a calore rosso, si ottiene un ossisolfuro di zinco, la cui composizione si esprime dalla formola ZnO,ZnS.

Zinco e cloro. Cloruro di zinco ZnCl=849,6.

§. **694.** — Lo zinco diviso sottilmente, posto a contatto col gas cloro secco e puro, vi si combina tosto, e vi arde con fiamma bianca-azzurra. Il prodotto è cloruro di zinco.

Se si mescolano insieme bicloruro di mercurio e zinco metallico, ed il miscuglio si scalda in apparecchio distillatore, si ottiene mercurio metallico che si raccoglie nel recipiente condensatore, e cloruro di zinco come residuo.

Lo zinco reagisce con grande facilità coll'acido cloridrico sciolto nell'acqua: la reazione è accompagnata da sprigionamento d'idrogeno: il liquido ritiene il cloruro di zinco in soluzione

$$Zn + HCl = ZnCl + H.$$

Il cloruro di zinco ottenuto per via secca è una massa bianca-bigia, pellucida come la cera: a +100° si liquefà, col raffreddamento si fa vischiosa, quindi si solidifica; al calore rosso si volatilizza; i suoi vapori si condensano per raffreddamento in una massa aghiforme: è deliquescente all'aria.

La soluzione di cloruro di zinco, che si ottiene facendo reagire l'acido cloridrico collo zinco metallico, può fornire il sale cristallizzato per opportuna evaporazione. La separazione dei cristalli riesce più facile quando alla soluzione portata a consistenza di sciroppo si aggiunge acido cloridrico concentrato: il sale si precipita in forma di piccoli ottaedri, contenenti acqua di cristallizzazione. La massa salina che si ottiene colla evaporazione della soluzione, scaldata in apparecchio distillatore, si evapora e fornisce condensato il cloruro anidro, identico a quello che si prepara per via secca.

Non è a dirsi che si conseguisce cloruro di zinco quando si disciolgono nell'acido cloridrico, sia l'ossido di zinco, sia il suo carbonato.

Il cloruro di zinco anidro per la consistenza vischiosa e grassa cui esso prende quando si scalda a temperatura non lontana da quella della sua fusione, prese appo gli antichi chimici il nome di *butirro di zinco*.

La composizione del cloruro di zinco risulta in 100 parti da

Zinco	47,86
Cloro	52,14
	100,00

onde la sua formola ZnCl.

Il cloruro di zinco ottenuto col mezzo dello zinco del commercio, contiene per lo più alquanto protocloruro di ferro, per impurità dello zinco adoperato. A purificarlo giova far gorgogliare nella sua soluzione una corrente di gas cloro, con che il ferro si converte in sesquicloruro, poi far bollire il liquido con alquanto ossido di zinco puro, il quale si sostituisce al ferro precipitandolo allo stato di sesquiossido. L'ossido di zinco è infatti una base più energica che non è il sesquiossido di ferro, e lo precipita dalle sue soluzioni.

Il cloruro di zinco è solubilissimo nell'acqua; esso si scioglie altresì nell'alcool con grande facilità: la soluzione alcoolica ottenuta con 2 parti di cloruro anidro e 0,7 d'alcool, fornisce cristalli nei quali 1 eq. di cloruro è combinato con 1 eq. d'alcool.

Il cloruro di zinco in soluzione concentrata, misto ad una soluzione densa di colla, converte questa in una materia vischiosa e tenace, la quale dicesi serva molto acconciamente in sostituzione del vischio preparato con olio di lino e simili. Questo miscuglio ha il vantaggio di non essiccarsi all'aria, e di potersi facilmente lavare (1).

Il cloruro di zinco è per la sua grande tendenza ad unirsi coll' acqua uno dei più potenti mezzi di disidratazione di cui si valgono i chimici nelle loro ricerche sui corpi organici: per questa sua tendenza esso toglie talvolta alle molecole organiche gli elementi dell' acqua, determinando nuovi accozzamenti delle molecole residue, e sdoppiamenti di grande interesse per la scienza.

Quando si concentra una soluzione di cloruro di zinco per mezzo della bollizione, e si esplora la sua temperatura, si osserva il termometro ascendere gradatamente fino a +250°. A questo punto il cloruro di zinco ha perduto l'acqua, e si conserva allo stato di li-

(1) Badisi che il cloruro di zinco è uno dei composti metallici i più velenosi, e che perciò sarebbe cosa sommamente imprudente il lasciarne libero l'uso a chicchessia, cui non ne fosse nota la perniciosa e venefica azione.

quidità: esso può allora scaldarsi a temperature più elevate, e fino a +400° in circa, senza che se ne sollevi soverchia quantità di vapori. Per questa proprietà la soluzione di questo cloruro serve al chimico quando egli intende di sottoporre corpi a temperature più elevate di quella dell'acqua bollente.

Nell'industria chimica poi si adopera il cloruro di zinco dai tintori, talora come mordente, tal altra come riserva. Nell'arte del metalliere esso prestasi molto acconciamente ad avvivare la superficie degli oggetti di ferro che si destinano alla stagnatura, allo zincamento del ferro per mezzo della corrente galvanica ecc.

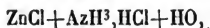
§. **695**. — Il cloruro di zinco può combinarsi molto facilmente con l'ossido di zinco, ed in diverse proporzioni. Quando si faccia bollire una soluzione di cloruro di zinco con zinco metallico, si osserverà disciogliersi lo zinco, e svilupparsi abbondante idrogeno. Continuando la reazione finchè cessa lo sprigionamento del gas, filtrando quindi la soluzione ed abbandonandola al raffreddamento si vedrà precipitarsi dalla medesima una polvere bianca, la cui composizione è $ZnCl+3ZnO+4HO$, ossia un ossicloruro, composto di 1 eq. di cloruro di zinco, 3 eq. di ossido di zinco e 4 eq. d'acqua. Il medesimo composto si ottiene quando si aggiunge ad una soluzione di cloruro di zinco tanto di potassa o soda caustica da non precipitare tutto l'ossido. La predetta polvere bianca scaldata a +100° perde la metà della sua acqua d'idratazione. Altri simili composti si conoscono, nei quali 1 eq. di cloruro di zinco si combina con 6 o con 9 eq. d'ossido, e con diverso numero d'equivalenti d'acqua.

Abbiamo accennato alla formazione del primo ossicloruro di zinco, affinchè se ne eviti la produzione nella preparazione del cloruro di zinco ad uso dei metallieri o dei tintori.

Cloruro di zinco e Cloridrato d'ammoniaca.

§. **696**. — Se sciolgonsi nell'acqua contemporaneamente 1 eq. di cloruro di zinco anidro ($ZnCl=849,6$) ed 1 eq. di cloridrato d'ammoniaca ($AzH^3,HCl=668$), e la soluzione si evapora fino a conveniente concentrazione, poi si abbandona al raffreddamento, se ne ricavano cristalli, talvolta conformati in tavole, tal altra in prismi esagonali.

Questo sale è sommamente solubile e deliquescente; i suoi cristalli contengono acqua di cristallizzazione; la sua formola è

$$ZnCl + AzH^3, HCl + HO,$$

esso perciò contiene in 100 parti

Cloruro di zinco	52,12
Cloridrato d'ammoniaca . . .	40,98
Acqua	6,90
	100,00

Questo sale giova grandemente ai metallieri per avvivare la superficie dei metalli, i quali devono unirsi con altri metalli, come nel caso delle saldature, della stagnatura e simili. Una soluzione concentrata di questo sale, reagendo a blando calore sovra l'ossido metallico che copre la superficie d'un pezzo di ferro o di rame che vuole stagnarsi, lo converte in cloruro, che prontamente viene esportato dalla soluzione stessa lasciando a nudo il metallo avvivato, pronto ad unirsi collo stagno. L'azione di questo sale dipende specialmente dalla presenza del cloridrato d'ammoniaca, il quale sotto l'azione del calore reagisce coll'ossido metallico, producendo acqua, e convertendone il metallo in cloruro.

Ossido di zinco ed Acido carbonico.
Carbonato d'ossido di zinco $ZnO,CO^2 = 781,6$.

§. **697.** — Trovasi nel regno minerale il carbonato d'ossido di zinco nella specie mineralogica chiamata *Smithsonite*, *zinco spatico*, od anche *calamina*.

È questa una sostanza che si presenta ora cristallizzata in romboedri acuti, od in dodecaedri a triangoli scaleni, ora sotto forma di stallattiti, talvolta di lamelle, ora fibrosa od amorfa; il suo colore bianco volge talvolta al giallo: la sua densità è tra 3,60 e 4,44; essa è solubile con effervescenza negli acidi: calcinata alla fiamma del cannello sopra un pezzo di carbone somministra vapori bianchi i

quali si depongono sul carbone. Questo minerale fu per lungo tempo confuso colla giallamina (silicato d'ossido di zinco) a cui va spesso associato.

Frequentemente essa è pura nella sua composizione, talvolta è unita ai carbonati di protossido di ferro, di protossido di manganese, di calce, od ossido di ferro, argilla ecc. Quando è pura essa ha la seguente composizione:

Ossido di zinco	64,82
Acido carbonico	35,18
	100,00

Onde si deduce che in essa 1 eq. d'ossido di zinco è combinato con 1 eq. d'acido carbonico, e perciò la sua formola è ZnO,CO^2 (1).

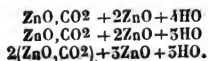
Il carbonato d'ossido di zinco, scaldato con carbone, si decompone generando ossido di carbonio e zinco metallico, il quale se la temperatura è bastante si volatilizza. Se nell'atto in cui si riduce trovasi lo zinco in contatto con rame, o con altro metallo con cui possa combinarsi, ne risulta una lega metallica. Egli è per questo modo che la giallamina serve alla fabbricazione dell'ottone e di altre simili leghe.

§. **698.** — Quando ad una soluzione di un sale di zinco si aggiunge la soluzione di un carbonato alcalino neutro, si ottiene un precipitato, il quale non è, come sarebbe naturale il supporre, carbonato neutro di zinco, sibbene un composto variabile di carbonato d'ossido di zinco, d'ossido di zinco e d'acqua, ossia un carbonato basico idratato: la sua formazione è accompagnata da sprigionamento d'acido carbonico.

I chimici non si accordano nello stabilire la formola che ne esprime la composizione: pare che ciò dipenda dalla diverse circostanze nelle quali si fa la decomposizione (2).

(1) Il carbonato di zinco è il minerale da cui più frequentemente si ricava lo zinco metallico. Abbonda esso nel Belgio, a Liegi, a Aix-la-Chapelle, a Stolberg e presta alimento alle officine rinomate dette della Vecchia e della Nuova montagna (*la Vieille montagne, la Nouvelle montagne*), dalle quali si forniscono ormai lo zinco e l'ossido di zinco a tutta l'Europa.

(2) Formole al precipitato:

$$ZnO,CO^2 + 2ZnO + 4HO$$
$$ZnO,CO^2 + 2ZnO + 3HO$$
$$2(ZnO,CO^2) + 3ZnO + 3HO.$$

La natura ci presenta un carbonato basico idratato nel minerale che prende il nome di *zinconise, calamina terrosa* o *fiori di zinco*, e che non si rinvenne ancora che in piccole quantità e raramente.

Il carbonato basico di zinco artificialmente prodotto per precipitazione, venne proposto come succedaneo del carbonato di piombo (cerusa o biacca) nell'arte del coloraio e nella pittura. È sostanza che ha poco corpo, ma che ha il vantaggio di non annerirsi per l'acido solfidrico od il solfidrato d'ammoniaca. Al presente in sua vece si adopera l'ossido di zinco, o bianco di zinco, di cui già abbiamo parlato (§. 687). Ad ogni modo quando vogliasi preparare il carbonato per la pittura, è d'uopo servirsi per tale oggetto d'un sale di zinco che non contenga traccia d'ossido di ferro o di manganese, dai quali esso verrebbe colorato in giallo od in bruno (1).

Ossido di zinco ed Acido solforico.
Solfato d'ossido di zinco $ZnO,SO^3=1006,6$.

§. **699.** — Nelle gallerie delle miniere di Blenda (solfuro di zinco) abbandonate da lungo tempo, si forma sulle pareti loro una efflorescenza di piccole fibre cristalline ordinariamente colorate in giallo, talvolta in azzurro, le quali sono di solfato d'ossido di zinco, impuro per lo più per la presenza dei solfati di manganese e di ferro. La loro generazione è conseguenza della lenta ossidazione a cui soggiaciono gli elementi del solfuro di zinco.

Artificialmente si prepara il solfato d'ossido di zinco, facendo reagire sopra lo zinco metallico l'acido solforico allungato con acqua, o l'acido solforico quale si ricava dalle camere di piombo. La reazione è accompagnata da sviluppamento d'idrogeno. La soluzione convenientemente evaporata fornisce per raffreddamento il sale cristallizzato (2).

(1) Il carbonato di zinco contrae combinazioni coi carbonati di potassa e di soda, facendo sali doppi.

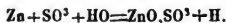
(2) La reazione per cui l'acido solforico converte lo zinco in solfato si esprime

Alla preparazione del solfato di zinco si destina convenientemente il solfuro di zinco o blenda. Già dicemmo come questo minerale sottoposto all'azione del calore ed in presenza dell'aria generi acido solforoso, e si converta in un solfato basico : se la calcinazione si protrae fino all'ultimo limite non rimane della blenda ossidata che ossido di zinco (v. §. 693). Se per l'incontro si arresta l'operazione a mezza via, e la massa calcinata ancor calda si liscivia con acqua, si consequisce una soluzione di solfato di zinco, la quale evaporata somministra il sale cristallizzato. Non è a dirsi che l'acido solforoso che si genera durante la torrefazione del solfuro di zinco può impiegarsi alla fabbricazione dell'acido solforico, siccome si dirà a suo tempo.

In commercio trovasi il solfato di zinco in forma di pani confusamente cristallizzati, la cui forma è simile a quella dei pani di zucchero raffinato : si ottengono essi evaporando la soluzione fino a tal concentrazione che per pronto raffreddamento si rappiglia in massa, ed empiendone forme coniche nelle quali essa tosto si solidifica.

Il solfato di zinco che si ottiene dalla blenda, e quello che si prepara col far reagire l'acido solforico sullo zinco del commercio, sono per lo più impuri; il primo per la presenza del solfato di rame (se la blenda contiene solfuro di rame) ambidue per la presenza dei sol fati di ferro e di manganese. Talvolta vi si rinviene puranche il solfato di cadmio. A purificarlo conviene procedere nella seguente maniera. Sciolto il sale in bastevole quantità d'acqua, e resa acida, se è d'uopo, la soluzione con alquanto acido solforico, vi si fa gorgogliare entro una corrente di gas acido solfidrico, il quale precipita per intero il rame ed il cadmio allo stato di solfuri. La soluzione filtrata può contenere ancora ferro e manganese: in esso si versa alquanta soluzione d'ipoclorito di calce: questa determina la sopraossidazione del ferro e del manganese, e li precipita allo stato di sesquiossidi. L'acido solforico che era combinato coi due ossidi si

dalla seguente formola :

$$Zn+SO^3+HO=ZnO,SO^3+H.$$

La reazione sopraccennata è quella mercè cui si riempiono di gas idrogeno i globi aerostatici. Il solfato di zinco che rimane sciolto nell'acqua deve in tal caso considerarsi come un residuo da non dispregiarsi, e che copre una parte della spesa cui cagiona un viaggio aeronautico.

unisce alla calce e forma solfato di calce, il quale come poco solubile in gran parte si precipita. Si concentra la soluzione, con che una parte del solfato di calce che era rimasto nel liquido si separa facendovi una posatura: si filtra il liquido caldo e si abbandona al raffreddamento; il sale cristallizza insieme con poco solfato di calce: i cristalli si ridisciolgono in poca acqua fredda, e la soluzione si porta nuovamente a cristallizzazione.

Si può eziandio sopraossidare il ferro ed il manganese col mezzo del cloro: la soluzione si evapora a secco, ed il sale si porta a fusione: il ferro ed il manganese restano allo stato di sesquiossidi insolubili, i quali, ridisciogliendo la massa salina, restano indisciolti.

§. **700.** — Il solfato d'ossido di zinco è un sale di colore bianco, di sapore metallico astringente, nauseabondo, cristallizza in prismi incolori, trasparenti simili, quanto all'aspetto, ai cristalli di solfato di magnesia: questi esposti all'aria si sfioriscono leggermente alla superficie.

Il solfato di zinco cristallizzato contiene acqua combinata cui esso perde quando si scalda a calore rosso nascente. Il sale anidro si compone in 100 parti da

Ossido di zinco	50,31
Acido solforico	49,69
	100,00

onde la sua formola ZnO,SO^3.

Il sale cristallizzato può trovarsi a diversi gradi d'idratazione secondo le circostanze nelle quali si ottiene. Quando la cristallizzazione si opera alla temperatura ordinaria esso tiene in combinazione 7 eq. d'acqua; la sua formola è allora ZnO,SO^3+7HO, e si compone in 100 parti da

Solfato di zinco anidro . . .	56,11
Acqua	43,89
	100,00

Se poi la cristallizzazione si effettua in soluzioni calde, i suoi cristalli non contengono più che 6 eq. d'acqua (ZnO,SO^3+6HO) e si compongono in 100 parti da

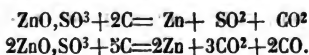
Solfato di zinco anidro . . .	59,86
Acqua	40,14
	100,00

Il solfato di zinco cristallizzato, trattato con alcool anidro, perde acqua di cristallizzazione e si converte in un idrato a 2 eq. d'acqua. Egualmente si separa questo sale dalle sue soluzioni concentrate quando a queste si aggiunge acido solforico anidro. Questo idrato è una polvere bianca la quale ha la formola ZnO,SO^3+2HO (1).

100 parti d'acqua sciolgono di solfato di zinco anidro parti 42,02 a +0°; 48,36 a +10°; 58,4 a +30°; 68,75 a +50°; 84,6 a +80° e 95,03 a +100°.

Il solfato di zinco resiste al calore rosso nascente senza decomporsi. A più forte calore si decompone in parte e si converte in solfato basico, poi per più elevata temperatura si decompone interamente, e lascia un residuo d'ossido di zinco.

Quando si faccia una mescolanza di solfato di zinco e carbone, e questa si sottoponga al calore rosso scuro finchè più non si sprigioni acido solforoso, si otterrà zinco ridotto, il quale potrà quindi per più forte riscaldamento distillarsi. La reazione consiste in una riduzione dell'acido solforico e dell'ossido di zinco, accompagnata da svolgimento d'acido solforoso, e d'acido carbonico ed ossido di carbonio

$$ZnO,SO^3+2C=Zn+SO^2+CO^2$$
$$2ZnO,SO^3+5C=2Zn+3CO^2+2CO.$$

Si avverta che se in sul principio dell'operazione la temperatura è troppo elevata, si ottiene sottrazione totale dell'ossigeno dal solfato, e sua conversione in solfuro di zinco da cui non si potrà più ottenere lo zinco, che ricorrendo ad altro procedimento

$$ZnO,SO^3+2C=ZnS+2CO^2.$$

§. **701.**—Il solfato di zinco ha usi assai rilevanti nelle arti. Per esso si possono preparare molti sali di zinco, mescolandone la soluzione con

(1) Si conosce inoltre un idrato con 5 eq. d'acqua che si forma quando si fa bollire il sale a 7 eq. d'acqua con alcoole a 0,85 di densità. Si pretende pure che in alcuni casi si formi un altro idrato la cui formola sarebbe $2(ZnO,SO^3)+7HO$.

quelle di altri sali, le cui basi formino precipitati insolubili coll'acido solforico. Così si ottengono l'acetato di zinco, il nitrato di zinco ecc. Si adopera il solfato di zinco nello zincamento per via umida in luogo del cloruro di zinco. Nell'arte tintoria esso s'impiega come riserva nella tintura coll'indaco al bagno freddo. Talvolta esso serve pure di mordente.

Aggiunto agli olii di lino e di noci, il solfato di zinco li rende più seccativi, ossia più proclivi ad assorbire ossigeno, e facilita la loro conversione in vernice, separandone e precipitandone le materie mucilaginose, azotate ecc.

Sulle sostanze animali opera il solfato di zinco sciolto nell'acqua in modo da renderle molto restìe alla putrefazione. Un pezzo di carne immerso in una soluzione di solfato di zinco vi si ristringe, s'induri sce e per lungo tempo si conserva senza corrompersi: quindi si consigliò l'uso di questo sale nei teatri anatomici per la conservazione delle preparazioni che non si possono seccare.

Il solfato di zinco aggiunto alle materie organiche putrefatte dalle quali esalano emanazioni di solfidrato e di carbonato d'ammoniaca, le disinfetta prontamente; lo zinco ne è precipitato in solfuro od in carbonato. Per questa sua proprietà potrebbe il solfato di zinco adoperarsi per le disinfezioni delle materie animali corrotte, per disinfettare i cessi ecc. Al quale uso potrebbero pure servire i sali di manganese ed i sali di ferro, sui quali tuttavia ha il solfato di zinco il vantaggio di conservarsi bianco malgrado la sua trasformazione in solfuro.

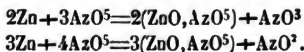
Il solfato di zinco è impiegato nella medicina come uno degli emetici i più energici: una piccolissima quantità di questo sale basta a produrre vomiti gagliardissimi: l'eroica azione di questo preparato, fa che esso debba collocarsi nel novero dei veleni, cui è mestieri custodire gelosamente, per evitare i danni ai quali soggiacerebbe senza fallo chi imprudentemente ne inghiottisse. Accenniamo a questa proprietà, perchè si comprenda come debba riprovarsi l'uso che fu proposto di questo sale nella raffinazione dello zucchero. A tal fine si consigliò di sciogliere lo zucchero greggio nell'acqua di calce, e di aggiungervi quindi solfato di zinco fino a cessazione di precipitazione. La reazione della calce sul solfato di zinco genera ossido di zinco e solfato di calce, i quali ambidue si precipitano, trascinando seco le materie mucilaginose, azotate, coloranti che imbrattano lo zucchero.

Egli si comprende come questo modo di procedere possa riuscire dannoso, bastando che una piccola proporzione di solfato di zinco rimanga non decomposta nel sciroppo, perchè lo zucchero che da questo si ricava riesca velenoso.

§. **702**. — Il solfato di zinco può combinarsi in molte proporzioni coll'ossido di zinco, onde risultano numerosi sali basici; inoltre il solfato di zinco si combina coi solfati di potassa e d'ammoniaca, formando sali doppi. Coll'ammoniaca forma pure il solfato di zinco una numerosa schiera di composti i quali non hanno interesse per le applicazioni della chimica alle arti.

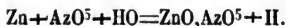
Ossido di zinco ed acido nitrico.
Nitrato d'ossido di zinco $ZnO,AzO^5=1181,6$.

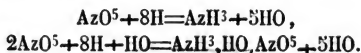
§. **703**. — Si prepara ordinariamente il nitrato d'ossido di zinco disciogliendo zinco metallico nell'acido nitrico. Se l'acido è concentrato, la reazione è accompagnata da violenta elevazione di temperatura, e da produzione d'acido nitroso, o di biossido d'azoto che venendo in contatto coll'aria si cangia in acido nitroso. L'acido nitrico converte a dispendio del suo ossigeno lo zinco in ossido, il quale poi si discioglie nel rimanente acido non decomposto.

$$2Zn+3AzO^5=2(ZnO,AzO^5)+AzO^3$$
$$3Zn+4AzO^5=3(ZnO,AzO^5)+AzO^2.$$

Questa operazione vuole pertanto essere eseguita all'aria aperta, o meglio sotto la cupola di un fornello da cui i vapori nitrosi sieno prontamente trascinati fuori del laboratorio col soccorso d'una gagliarda corrente d'aria.

Quando si fa reagire acido nitrico debole sopra zinco metallico, bene spesso non si osserva effervescenza per isvolgimento di prodotti gasosi, tuttochè il metallo si disciolga; se operata la dissoluzione si esplora la natura del prodotto, vi si rinviene insieme al nitrato di zinco il *nitrato d'ammoniaca*. Sotto l'influenza dell'acido nitrico debole, l'ossidazione dello zinco si fa per decomposizione dell'acqua,

il cui idrogeno dovrebbe svilupparsi gasoso giusta la formola

$$Zn+AzO^5+HO=ZnO,AzO^5+H.$$

Se non che l'idrogeno nel momento in cui si sprigiona (allo stato nascente) incontrandosi coll'acido nitrico reagisce con esso, decomponendolo, combinandosi col suo ossigeno e generando acqua, e combinandosi coll'azoto che rimarrebbe così isolato e producendo ammoniaca, la quale a sua volta come base gagliarda si unisce ad acido nitrico non decomposto

$$AzO^5+8H=AzH^3+5HO,$$
$$2AzO^5+8H+HO=AzH^3,HO,AzO^5+5HO.$$

Ella è facil cosa riconoscere la formazione del nitrato d'ammoniaca evaporando la soluzione ottenuta, e trattando il residuo con potassa caustica, la quale ne fa svolgere ammoniaca.

Più economicamente si prepara il nitrato di zinco trattando con acido nitrico l'ossido di zinco, la tuzia o cadmia dei forni, o la giallamina (carbonato d'ossido di zinco). Adoperando questi prodotti, si ha minor dispendio nell'acido nitrico, trovandosi in essi lo zinco già allo stato d'ossido.

§. **704.** — Il nitrato di zinco, preparato collo zinco del commercio, o cogli ossidi o col carbonato, può contenere nitrati di piombo, rame, cadmio, ferro e manganese. I tre primi metalli si eliminano facendo bollire la soluzione con zinco metallico, il quale li precipita: alla soluzione limpida si aggiunge soluzione d'ipoclorito di soda o di potassa (v. §. 699), la quale sopraossida il ferro ed il manganese e li precipita: l'addizione del precipitante vuole essere continuata finchè il precipitato apparisca perfettamente bianco. A tal segno se si continuasse ad aggiungere soluzione d'ipoclorito, si precipiterebbe con pura perdita una parte dell'ossido di zinco.

Il nitrato di zinco cristallizza dalle sue soluzioni concentrate in prismi quadrilateri schiacciati, terminati da piramidi.

Il nitrato di zinco supposto anidro si compone di

Ossido di zinco	42,87
Acido nitrico	57,13
	100,00

composizione la quale corrisponde alla combinazione di 1 eq. d'ossido di zinco $ZnO=506,6$ con 1 eq. d'acido nitrico $AzO^5=675$.

I cristalli che si ottengono dalle sue soluzioni contengono, secondo Graham, 6 eq. d'acqua (ZnO,AzO^5+6HO) dei quali, tre possono essere discacciati per mezzo del calore. Il sale portato a non contener più che 3 eq. d'acqua (ZnO,AzO^5+3HO) per ulteriore riscaldamento si decompone e si converte in sotto-nitrato, o nitrato basico.

Il nitrato di zinco è grandemente solubile nell'acqua, e deliquescente, e si scioglie puranche facilmente nell'alcoole.

§. **705.** — Il sale che abbiamo descritto serve nella tintura come riserva pei disegni bianchi sulle stoffe da tingersi in indaco nel bagno indigoforo. Esso si adopera altresì come mordente pei colori rosei.

Ossido di zinco ed Acido silicico.
Silicato d'ossido di zinco.

§. **706.** — L'ossido di zinco trovasi in natura in combinazione coll'acido silicico nel minerale che è conosciuto sotto i nomi di *calamina, pietra calaminare* o *vetro di zinco* (*zinkglas*).

È sostanza che accompagna costantemente il carbonato di zinco, e che si associa eziandio frequentemente ai depositi metalliferi di piombo e di rame.

Il silicato di zinco è bianco o giallognolo; ha densità $=3,42$, ha durezza ragguardevole, talchè è difficilmente rigato da una punta di acciaio. Spesso lo s'incontra cristallizzato in tavole rettangolari, modificate sugli spigoli e sugli angoli solidi: talvolta è in forma di stallattiti o di globuli; tal altra ha struttura fibrosa o lamellare, altra volta è compatto o terroso ecc.

Una varietà di calamina prende il nome di minerale di ottone (*mine de laiton*) perciocchè contiene rame da cui si colora in verde.

Questo minerale è infusibile al cannello, ma somministra acqua pel riscaldamento, quindi si rigonfia: sciogliesi facilmente negli acidi, la soluzione contiene silice ed ossido di zinco.

La composizione di questo minerale risulta dalla combinazione di 3 eq. d'ossido di zinco con 1 eq. d'acido silicico. Esso trovasi per lo

più idratato, raramente anidro. Varia tuttavia la proporzione d'acqua che vi è contenuta.

La calamina contenente 1 eq. d'acqua si compone in 100 parti da

Ossido di zinco	69,11
Acido silicico	25,78
Acqua	5,11
	100,00

onde la sua formola

$$3ZnO,SiO^3+HO.$$

Questo minerale è impiegato insieme col carbonato nell'estrazione dello zinco, nella fabbricazione dell'ottone ecc.

L'ossido di zinco ebbe in questi ultimi tempi una nuova applicazione nella fabbricazione dei cristalli destinati alla costruzione degli strumenti ottici: i vetri preparati con acido borico, silice, potassa, o soda, ed ossido di zinco, sono suscettibili di una rimarchevole trasparenza e d'una omogeneità che difficilmente si conseguisce colle materie ordinariamente impiegate per la loro fabbricazione (1).

Cadmio Cd=697.

§. 707. — Il cadmio è nel novero dei metalli che furono ignoti agli antichi chimici: la sua scoperta avvenne nel 1817. Esso accompagna i minerali di zinco, la calamina cioè e la blenda, più spesso la prima, specialmente quella che proviene dalla Silesia. L'ossido di zinco che si ottiene come prodotto secondario in alcune officine nelle quali si prepara lo zinco metallico, contiene talvolta sino ad 8 $^0/_0$ di ossido di cadmio. Egli è da quest'ossido che si estrae il cadmio con procedimenti in tutto simili a quelli coi quali si estrae lo zinco dai suoi minerali.

(1) Si lodarono molto all'esposizione di Londra i vetri zinciferi della fabbrica di Passy presso Parigi, per la loro bianchezza e per la loro rara e meravigliosa trasparenza.

§. 708. — Il cadmio è un metallo di colore bianco volgente all'azzurro, ha splendore metallico analogo a quello dello stagno, ed è suscettibile di bella pulitura. La sua frattura è fibrosa: fuso ed abbandonato a sè si solidifica e prende struttura cristallina, la quale si mostra alla superficie della sua massa, su cui si osservano come disegnate foglie di felce; la sua forma cristallina è l'ottaedro. È questo metallo molle, facile a tagliarsi, limarsi, piegarsi; più duro che lo stagno, macchia tuttavia, lasciandovi una traccia, la carta su cui si frega, imitando in ciò il piombo.

Quando si piega esso scricchiola come lo stagno. Duttile e malleabile, facilmente si presta al lavoro della trafila, del laminatoio e del martello. Un filo di cadmio, se il metallo è puro, si può tagliare colle forbici, senza che il taglio mostri indizio di rottura.

Il cadmio è molto fusibile, e si fa liquido molto prima che il riscaldamento giunga al calore rosso: bolle a temperatura non molto superiore a quella a cui bolle il mercurio (circa $+360°$); perciò facile riesce il distillarlo, e raccoglierlo in gocciole. Fuso, e quindi solidificato per raffreddamento, esso ha densità $=8,604$: pel martellamento esso acquista densità alquanto maggiore $=8,694$.

Questo metallo resiste assai bene all'azione dell'aria senza alterarsi, e solo dopo qualche tempo si copre di uno strato grigio sottile che è indizio della sua ossidazione. Scaldato in contatto dell'aria, esso brucia come lo zinco, e genera un ossido che si distingue facilmente dall'ossido di zinco pel suo colore bruno.

Il cadmio reagisce cogli acidi come lo zinco: si discioglie negli acidi solforico, cloridrico ecc. con isvolgimento d'idrogeno, ossidandosi, per decomposizione dell'acqua: nell'acido nitrico si discioglie con produzione di vapori rutilanti. La sua dissoluzione negli acidi solforico e cloridrico si fa lentamente alla temperatura ordinaria, più pronta col concorso del calore.

Il cadmio riduce dalle loro soluzioni tutti quei metalli che sono ridotti dallo zinco: esso è a sua volta riducibile dallo zinco stesso, il quale per ciò lo precipita dalle sue soluzioni.

Questo metallo non ebbe ancora importanti applicazioni nell'industria; causa la sua piccola proporzione nei minerali che lo forniscono e dai quali si ricava. Niun dubbio tuttavia che quando la sua produzione fosse più abbondante non possa prendere parte nella composizione delle leghe metalliche.

Cadmio ed ossigeno.
Ossido di cadmio CdO=797.

§. **709.** — Trovasi, come dicemmo, l'ossido di cadmio nella calamina; esso si rinviene nei prodotti ossidati dei forni nei quali si lavorano i minerali di zinco per l'estrazione di questo metallo.

Si può ottenere precipitandolo dalle soluzioni dei sali di cadmio col mezzo di un carbonato alcalino: il precipitato è carbonato d'ossido di cadmio, il quale, seccato e sottoposto alla calcinazione, si converte in puro ossido.

Ossido di cadmio puro si consegue quando questo metallo già purificato e ridotto si porta ad elevata temperatura in contatto coll' aria, con che esso bruciasi compiutamente.

Se ad una soluzione di un sale di cadmio si aggiunge la soluzione di un alcali caustico (potassa, soda) si conseguisce un precipitato di ossido di cadmio idratato, il quale non si ridiscioglie in un eccesso di precipitante. Differenza questa per cui l'ossido di cadmio si distingue essenzialmente dall'ossido di zinco. L'ossido così ottenuto è allo stato di idrato, e di colore bianco; sotto l'azione del calore si cangia in ossido anidro; conservato all'aria si converte in carbonato.

L'ossido di cadmio anidro ha un colore che varia dal rosso scuro al bruno chiaro, o bruno scuro, o nero secondo il maggiore o minore suo addensamento: la sua densità è =8,183: non è fusibile, non si volatilizza neppure alle più alte temperature; misto con carbone e scaldato a grado non molto elevato, si riduce, e ripristina il cadmio metallico, il quale se l'operazione si fa in apparecchio conveniente si ricupera per distillazione.

L'ossido di cadmio è solubile nell'ammoniaca. Preparato per via secca, e bagnato con ammoniaca liquida, dapprima s'imbianca, poi si dilegua compiutamente: la soluzione evaporata perde l'ammoniaca e fornisce l'ossido sotto forma di una massa mucilaginosa ed allo stato di idrato. Se ad una soluzione di un sale di cadmio si aggiunge ammoniaca; si precipita tosto l'ossido, il quale poi si ridiscioglie nell'ammoniaca adoperata in eccedenza: se a vece dell'ammoniaca caustica si adopera carbonato d'ammoniaca il precipitato non si ridiscioglie. Di queste reazioni si vale il chimico, sia per riconoscere la

presenza del cadmio nello zinco, sia per separar questo da quello nelle ricerche analitiche.

L'ossido di cadmio anidro si compone di

Cadmio	87,33
Ossigeno	12,67
	100,00

Onde la sua formola CdO, che rappresenta il suo equivalente =797 (1).

Cadmio e solfo. Solfuro di cadmio CdS=897.

§. 710. — Se in una soluzione di un sale di cadmio (solfato, cloruro ecc.) si fa gorgogliare una corrente d'acido solfidrico, tosto si conseguisce un precipitato di un bel colore giallo canarino, il quale si compone di 1 eq. di metallo Cd=697 e di 1 eq. di solfo S=200. In 100 parti esso contiene

Cadmio	77,70
Solfo	22,30
	100,00

Si può ottenere direttamente questo stesso solfuro scaldando in un crogiuolo un miscuglio di cadmio metallico e solfo, ovvero facendo reagire a caldo l'ossido di cadmio con solfo, nel qual caso si genera acido solforoso, e solfuro di cadmio.

Il solfuro di cadmio si associa non di rado al solfuro di zinco (Boemia, Ungheria ecc.).

Questo solfuro, insolubile nell'acqua, resiste all'azione degli acidi

(1) Il cadmio esposto all'aria si ossida lentamente e, come lo zinco, si copre di una patina bigia di sottossido. Questo composto si può ottenere decomponendo in vaso chiuso e col mezzo del calore l'ossalato di cadmio. È un ossido non basico, instabile, il quale per l'azione del calore e sotto l'influenza degli acidi, si sdoppia in cadmio metallico ed in ossido di cadmio.

solforico, cloridrico senza decomporsi: il suo colore non si altera per l'azione dell'acido solfidrico o del solfidrato d'ammoniaca.

L'eleganza del colore di cui è dotato questo solfuro, pel quale per lungo tempo esso venne confuso col solfuro d'arsenico, ha suggerito il suo impiego nella pittura e nell'arte dell'impressione sopra le tele. Nella pittura ad olio esso fornisce toni gialli di speciale bellezza, e si può d'altronde associare colla biacca, col giallo di Napoli, colle ocre, col cinabro, colla lacca di garanza, coll'azzurro di cobalto ecc. I soli colori ai quali esso non può associarsi sono i preparati di rame, i quali ne tolgono solfo, scomponendolo, ed alterandosi. L'associarlo a preparati di piombo sarebbe tuttavia pratica riprovevole, attesochè il più bel pregio di questo colore giallo è la sua inalterabilità all'acido solfidrico ed al solfidrato d'ammoniaca, proprietà che cesserebbe nei suoi miscugli con preparati piombiferi alterabili da questi reagenti. Quando si volesse mescolare il solfuro di cadmio con un colore bianco, dovrebbe scegliersi l'ossido di zinco. Anche nella pittura a fresco fece questo solfuro buona prova di sè. La sua consumazione nella pittura sarebbe assai più rilevante che essa non è al presente se il suo prezzo non fosse grandemente elevato, onde i pittori prescelgono in sua vece il cromato di piombo, il solfuro d'arsenico ed il cromato di zinco.

Si tentò pure l'uso del solfuro di cadmio nell'impressione sulle tele. Se si imprime una tela con soluzione di un sale di cadmio, quindi si espone all'influenza dell'acido solfidrico, i tratti e disegni impressi vi si colorano in bel giallo (solfuro di cadmio). A questa applicazione a cui non mancherebbe certamente un felicissimo successo, osta ancora l'elevato prezzo dei sali di cadmio.

§. **711.** — Il modo col quale le soluzioni dei sali di cadmio si comportano coll'acido solfidrico, somministra al chimico un mezzo col quale si riconosce la presenza del cadmio nelle leghe metalliche, e specialmente nello zinco, ed un mezzo altresì col quale il cadmio e lo zinco si separano nelle analisi quantitative.

OSSIDO DI CADMIO ED ACIDO CARBONICO. CARBONATO DI CADMIO CdO,CO^2=1072.

§. **712**. — Le soluzioni dei sali di cadmio decomposte col mezzo dei carbonati di potassa, di soda, danno un precipitato bianco di carbonato d'ossido di cadmio; corpo polveroso, bianco, insolubile nell'acqua, solubile negli acidi. L'ossido di cadmio assorbe acido carbonico dall'aria e si cangia in carbonato. È probabile che il cadmio si trovi allo stato di carbonato nella calamina.

Il carbonato di cadmio si compone in 100 parti da

Ossido di cadmio	74,35
Acido carbonico	25,65
	100,00

onde la sua formola CdO,CO^2.

OSSIDO DI CADMIO ED ACIDO SOLFORICO. SOLFATO DI CADMIO CdO,SO^3=1297.

§. **713**. — Si ottiene il solfato di cadmio sia saturando l'ossido di cadmio con acido solforico, sia facendo reagire quest'acido stesso sopra cadmio metallico; questa reazione è accompagnata da sviluppamento di idrogeno.

È il solfato di cadmio un sale incoloro, il quale ha molta somiglianza col solfato di zinco: sciogliesi molto facilmente nell'acqua, ed in essa cristallizza in prismi rettangolari, trasparenti, i quali contengono acqua di cristallizzazione, cui perdono per l'azione del calore, senza tuttavia liquefarsi. Il sale reso anidro può portarsi alla temperatura corrispondente al rosso nascente senza che si decomponga: violentemente scaldate perde una parte del suo acido e si converte in solfato basico.

Il solfato di cadmio anidro si compone in 100 parti da

Ossido di cadmio	61,45
Acido solforico	38,55
	100,00

La sua formola è CdO,SO^3. Il sale cristallizzato ha la formola

$$CdO,SO^3+4HO\ ,$$

e contiene in 100 parti

Solfato di cadmio anidro. . .	70,43
Acqua	29,57
	100,00

Il solfato di cadmio venne impiegato collo scopo di tingere le stoffe in giallo generando sovr'esse solfuro di cadmio. Una tela immersa nella soluzione di un solfuro alcalino (di potassio, di sodio ecc.) ne esce colorata intensamente in bel giallo canarino. L'esito di questa sperienza non manca, ed il colore così generato è piacevolissimo, se non che difficilmente la tinta così prodotta riesce uniforme, e d'altronde il solfato di cadmio ha troppo alto prezzo perchè questo suo impiego prenda posto tra le applicazioni industriali.

Ferro. Fe=350.

§. 714. — Il ferro è senza dubbio il metallo che più utile torna all'industria, sia in virtù delle sue proprietà per le quali si acconcia alla fabbricazione degli strumenti e degli ordigni diversi dei quali si valgono le arti meccaniche, sia per le importanti proprietà dei numerosi composti ai quali esso dà origine, i quali si prestano a numerosissime applicazioni nelle arti chimiche.

Fu il ferro conosciuto dalla più remota antichità, tuttochè probabilmente non sia stato il primo a cui abbiano avuto ricorso gli uomini per gli usi della vita, per la costruzione degli arredi domestici, e delle armi da guerra; causa la difficoltà colla quale questo si estrae dai suoi minerali.

Trovasi talvolta il ferro nel regno minerale allo stato nativo (1), ora in masse che mostrano nel loro interno o cristalli isolati, o lamelle indicanti una struttura alcalina, ora in masse spugnose (ferro cavernoso), ora in globuli o grani più o meno voluminosi.

Le masse di ferro nativo che si rinvennero sulla superficie della terra, mostrano per la loro giacitura d'essere indipendenti affatto dal suolo su cui riposano; esse infatti giacciono sopra terreni di qualunque siasi natura, spesso sopra sedimenti di recentissima formazione, o sulla terra stessa coltivabile. Questo fatto dimostra l'indipendenza loro dal suolo che le sopporta, e rende ragionevole la sentenza, che è ora abbracciata generalmente dai mineralogi, che siffatte masse di ferro sieno altrettante pietre meteoriche od aeroliti (2). La caduta di masse pietrose dall'atmosfera è un fatto che ora non si colloca più come altra volta tra le cose meravigliose, ma sì tra i fenomeni cosmici dei più comuni.

Il ferro meteorico nativo non è mai puro, esso va costantemente unito al niccolo, spesso poi al cromo, al manganese, al solfo, alla silice, alla magnesia. Di masse di ferro meteorico se ne conoscono alcune di peso enorme, tale è quella che si rinvenne ad Olumpa presso S. Iago nell'America meridionale, in parte affondata in un terreno argilloso, ed il cui peso è di 1500 chilog.: essa è formata di ferro sommamente malleabile, e contenente alquanto niccolo. Simili masse meno pesanti si trovarono al Perù ed al Messico da Humboldt. La massa di ferro nativo che si trovò in Siberia sui monti Kemir, è del peso di 6 miriagrammi.

Citasi una massa di ferro meteorico che si rinvenne in Africa, le cui dimensioni sono grandissime, da cui i mori ricavano ferro che non ha bisogno d'altra operazione che quella della fucina per essere lavorato e convertito in istrumenti. In molte pietre meteoriche il ferro è disseminato in una massa eterogenea e sotto forma di globetti bianchi sommamente malleabili.

Oltre alle masse sopracitate e di origine meteorica, trovasi il ferro

(1) Diconsi *nativi* i matalli allorquando la natura li presenta allo stato metallico, non impegnati, cioè, in combinazioni con altri corpi.

(2) Chiamansi con questo nome quelle masse di diversa natura che dall'atmosfera cadono talvolta sulla superficie della terra. Le indagini sulla loro origine sarebbero lontano dallo scopo nostro.

nativo, al dire dei mineralogi, talvolta nelle viscere della terra, associato ad altre sostanze. Così in alcuni depositi di carbon fossile in combustione si trovò ferro ridotto a stato metallico, unito a carbone ed alquanto acido fosforico. Si rinvenne pure ferro nativo in alcune vene d'ossido di ferro idratato, in alcune miniere di stagno ecc. Ma in queste giaciture il ferro trovasi sempre in piccolissima quantità.

È il ferro metallico generalmente un prodotto dell'arte, la quale coi suoi procedimenti giunse ad isolarlo dai minerali che lo contengono, specialmente dai suoi ossidi, ed a somministrarlo all'industria in quantità tali che abbondevolmente soccorrono ai suoi bisogni sempre crescenti. La fabbricazione del ferro, e le operazioni colle quali se ne modificano grandemente ed in modo meraviglioso le proprietà e le applicazioni, costituiscono uno dei rami più importanti della tecnologia chimica. Di questo argomento terremo speciale discorso in altra parte di questo Manuale: per ora esporremo le proprietà e le reazioni del ferro metallico, e studierem quindi le proprietà, la preparazione e gli usi dei composti che esso forma contraendo le molte e svariate combinazioni onde esso è capace. Questo studio, mentre ci farà conoscere quanto giovi questo metallo all'industria, ci sarà in appresso di grande soccorso quando dovremo discorrere della parte di metallurgia che riguarda questo metallo, e di tutte le altre operazioni industriali alle quali servono come di materia prima i naturali composti del ferro.

§. **715.** — Il ferro metallico chimicamente puro è assai difficile ad ottenersi: tutto il ferro che trovasi in commercio sotto il nome di *ferro in barre, ferro fucinato, ferro di fucina,* contiene una variabile proporzione di carbonio, la quale, tuttochè tenue, ne modifica tuttavia sensibilmente le proprietà, e lo rende diverso dal ferro puro.

Ad ottenere ferro metallico quanto più si può scevro da corpi stranieri si può procedere nel seguente modo.

Si prende limatura del miglior ferro di fucina e si mesce intimamente con $^1/_5$ del suo peso di ossidulo (1) di ferro: il miscuglio si

(1) Chiamasi con questo nome quell'ossido che si distacca da una massa di ferro scaldata a rosso-bianco quando si batte sull'incudine col martello o col maglio. A quest'ossido si dà pure il nome di *battiture*.

introduce entro un crogiuolo refrattario, di cui si compie la carica con uno strato di polvere di vetro, non contenente ferro od altro metallo riducibile. Il crogiuolo, chiuso col suo coperchio, e lutato diligentemente con argilla, si colloca entro un forno di fucina alimentato dal *coke*, e si assoggetta ad un fuoco gagliardissimo durante un'ora all'incirca. La massa compiutamente fusa e raffreddata fornisce un regolo di ferro metallico puro. La ragione di questa operazione è facile a comprendersi: l'ossido di ferro sotto l'azione del calore reagisce col carbonio del ferro in limatura, e lo ossida, convertendolo in ossido di carbonio od in acido carbonico che si sprigiona (1). Il vetro con cui si copre il miscuglio è destinato ad impedire che l'ossigeno atmosferico ossidi una parte del ferro metallico durante la sua purificazione, ed a disciogliere l'eccesso dell'ossido di ferro (1).

Il ferro puro preparato nel modo anzidescritto ha bianchezza simile a quella dell'argento, ha grande tenacità, ed è più molle che non è il ferro fucinato ordinario: ha frattura scagliosa, o concoidea, talvolta cristallina. Le molecole del ferro hanno disposizione ad accozzarsi insieme prendendo forma regolare; così avviene quando una spranga di questo metallo sta per lungo tempo esposta al calore rosso e quindi si abbandona a lento raffreddamento; la sua frattura accenna in tal caso alla forma cubica, che è quella appunto cui prende il ferro cristallizzando.

La densità del ferro fuso e quindi solidificato per raffreddamento è $=7,844$. Per una singolare anomalia la densità sua si diminuisce per le azioni meccaniche del laminatoio e della trafila, e diventa $=7,60$, $7,75$. Di questo fatto eccezionale non è ancora ben determinata la ragione. Il ferro puro si fonde ad elevatissima temperatura, che fu calcolata a $+1500°$.

Il ferro fucinato anche il migliore non trovasi mai allo stato di pu-

(1) Si può pure operare nel modo seguente per ottenere ferro metallico puro. Si prende filo di ferro di buona qualità, si taglia a piccoli pezzi, quindi si scalda all'aria perchè si ossidi alla superficie: ciò fatto s'introduce in un crogiuolo di porcellana e vi si aggiunge polvere di vetro puro non contenente metalli: chiuso il crogiuolo col coperchio, s'introduce in un crogiuolo maggiore di terra refrattaria, che si chiude pure e si luta con argilla, poi si colloca in un forno a vento e si scalda finchè il ferro siasi fuso.

Vedremo come si possa puranche ottenere ferro puro riducendolo dal suo sesquiossido anidro col mezzo dell'idrogeno.

rezza, tuttavia l'indole sua chimica non si allontana gran fatto da quella del ferro puro di cui conserva molte proprietà od inalterate o solo modificate; la sua densità è tra 7,7 e 7,9. La presenza di una proporzione di carbonio, anche non molto considerevole, lo rende più fusibile che non è il ferro puro.

§. **716**.—Una delle proprietà più importanti del ferro, è quella per cui scaldato a calore rosso-bianco esso diventa pieghevole e molle, e capace di saldatura senza che perciò sia mestieri ricorrere all'intermezzo di un altro metallo. Due barre di ferro scaldate insieme finchè sieno bianche di fuoco, battute insieme sull'incudine col martello, si uniscono e si consolidano insieme in guisa da fare una massa sola; il che dicesi *bollire* due pezzi di ferro insieme. È questa una delle operazioni che più spesso si eseguiscono tanto nelle ferriere e magone, quanto nelle officine dei fabbri-ferrai. Affinchè tuttavia l'operazione riesca a buon esito, d'uopo è che le superficie per le quali debbono toccarsi ed unirsi i due pezzi di ferro si presentino l'una all'altra monde e pure senza l'intermezzo di corpo straniero: se pertanto le dette superficie fossero coperte anche d'un sottil velo di ferro ossidato, l'unione non si otterrebbe. Ad evitare questo inconveniente usano i ferrai spargere sopra le masse di ferro che si bollono alquanta sabbia silicea, la quale combinandosi ad elevata temperatura coll'ossido di ferro che si forma sulla superficie delle masse riscaldate, lo converte in un vetro (silicato) fusibile, che copre il ferro inalterato ancora, e lo protegge da ulteriore ossidazione Il vetro così generato, portati sull'incudine i due pezzi di ferro, schizza e si stacca, liquido quale è, ai primi colpi di martello, lasciando a nudo il ferro vergine ancora, che prontamente contrae aderenza col ferro, vergine esso pure, che gli si trova a contatto.

Nel ferro si mostrano in alto grado le due proprietà, la duttilità e la malleabilità. Per la prima il ferro si presta mirabilmente a ridursi in fili ora cilindri, ora prismatici, a diverso numero di facce, quali li richiede l'industria meccanica: per la seconda esso è capace di stendersi in lamiere più o meno grosse, quali sono quelle delle quali si servono i costruttori meccanici per fabbricare caldaie a vapore, e serbatoi d'acqua ecc., e le altre più sottili colle quali si fanno tubi pei cammini, si fabbrica la latta ecc.

Il ferro è tra i metalli che mostrano in più alto grado la tenacità. Un filo di ferro di 2 millimetri di diametro può reggere senza rom-

persi un peso di 250 chilogrammi. La tenacità tuttavia del ferro può variare grandemente secondo che più o meno perfetta riuscì la sua preparazione; essa può inoltre variare nel medesimo ferro secondo lo stato d'aggregazione in cui si trovano le sue molecole. Rompendo il ferro in barre a freddo, se esso è di buona qualità, osservansi nella sua frattura gli indizii di una struttura fibrosa; le fibre hanno la direzione della lunghezza della barra. Si considera questo carattere come indizio della buona natura del ferro, e della sua tenacità. Per l'incontro se una barra di ferro rotta a freddo mostra struttura granosa, si giudica che essa è poco tenace. Questa regola è buona nel maggior numero dei casi; ricordiamo tuttavia ciò che già dicemmo in precedenza, che il ferro cangia spontaneamente di struttura per le vicende di temperatura, per guisa che da fibroso può diventare granoso o lamellare, e perdere della sua tenacità senza che alcun cangiamento sia avvenuto nella sua composizione. La medesima mutazione soffre il ferro per ripetute scosse od urti meccanici, siccome avviene nei fili di ferro dei ponti sospesi, negli assi delle ruote dei veicoli ecc.

È il ferro nel novero dei metalli che sono attratti dalla calamita. Sotto l'influenza di un magnete, come sotto l'azione di una corrente galvanica, il ferro si fa magnetico, ma temporariamente, talchè sottratto all'azione del magnete o della corrente esso perde ogni virtù magnetica. Questo fatto si osserva in tutta la sua pienezza nel ferro puro, a cui si dà il nome di *ferro dolce*, non nel ferro in barre del commercio, perciocchè questo contiene sempre una quantità più o meno grande di carbonio combinato, che gli comunica le proprietà dell'acciaio, e la virtù di conservarsi magnetico di per sè quando per un'azione magnetica od elettrica fu temporariamente magnetizzato. Il ferro perde la proprietà d'essere magnetico (attratto dalla calamita) quando si porta a temperatura elevata (al rosso bianco), e la ricupera col raffreddarsi.

La proprietà magnetica del ferro si conserva in molti composti binarii che esso fa coll'ossigeno, col carbonio, col solfo, col fosforo, siccome si vedrà in appresso.

§. **717.** — Il ferro si può conservare inalterato alla temperatura ordinaria nell'aria atmosferica priva d'umidità. Per l'incontro nell'aria umida esso si ossida prontamente, si copre cioè di ruggine. Alcune osservazioni sembrerebbero aver dimostrato che l'ossidazione all'aria

umida non si fa se l'acqua non si condensa sovr'esso sotto forma di gocciole. La presenza dell'acido carbonico accelera l'ossidazione del ferro: più efficacemente poi favoriscono questa alterazione i vapori d'acido nitrico, cloridrico, acetico ecc. È osservazione volgare che l'ossidazione del ferro, incominciata in un punto, da quello si diffonde come da un centro alla periferia, invadendo gradatamente tutta la massa. Pare ora dimostrato che il rapido progredire dell'ossidazione del ferro in questo caso dipenda dal costituirsi esso, pel contatto dell'ossido, in tale stato di potere elettro-positivo, che ne accresce la affinità per l'ossigeno, talchè esso vale a decomporre l'acqua sprigionandone idrogeno.

La limatura di ferro bagnata con acqua, ed esposta all'aria fornisce idrogeno libero. Di più, lo sprigionamento dell'idrogeno facendosi in presenza dell'azoto e dell'aria, ha per effetto la formazione di alquanta ammoniaca, la cui presenza è facile a svelarsi nella ruggine del ferro, bagnando questa e scaldandola con poca potassa caustica.

Il fenomeno dell'ossidazione del ferro, così dannoso alla conservazione degli oggetti fabbricati con questo metallo, può impedirsi con quei mezzi i quali lo pongono al riparo dal contatto immediato coll'acqua e coll'aria. Così ad esempio giova preparare il ferro che deve rimanere nascosto sotto terra, scaldandolo, poi spalmandolo di un miscuglio di

Bitume del gas	parti	2
Polvere di calce viva	»	1

Per quei pezzi di ferro che non debbono venir lavorati colla lima si consiglia scaldarli a rosso, e tosto immergerli nell'acqua perchè se ne distacchi lo strato d'ossido che ne copre la superficie, quindi ancora assai caldi tuffarli nell'olio di lino. Lo strato d'olio che rimane aderente al ferro vi fa, sotto l'azione del calore e dell'aria, una vernice che lo protegge dall'ossidazione.

Coll'olio di lino o di noce ridotto a vernice si spalmano eziandio gli oggetti di ferro lavorati, poi si asciugano con un panno-lano finchè appaiano asciutti: il sottil velo d'olio che copre la superficie del ferro è quello che lo conserva immune da ossidazione.

Usansi altresì al medesimo scopo vernici resinose le quali applicate a caldo prontamente si essiccano, e per la loro trasparenza non tolgono nulla alla bellezza degli oggetti lavorati.

Un pezzo di ferro pulito immerso nell'acqua a cui siasi aggiunto $\frac{1}{500}$ del suo peso di potassa o soda caustica, vi si conserva immune da ogni traccia di ossidazione anche per un tempo lunghissimo. I carbonati di potassa o di soda neutri operano nella stessa guisa che gli alcali caustici; non così il bicarbonato di potassa o di soda.

Pare che questa virtù proteggitrice delle summenzionate sostanze dipenda dalla polarità negativa che esse inducono nel ferro, per la quale questo metallo si rende meno proclive a combinarsi coll'ossigeno. In egual modo possiamo renderci ragione della meno facile ossidazione del ferro quando immerso nell'acqua trovasi a contatto collo zinco metallico.

§. **718.**—Il ferro scaldato a roventezza decompone l'acqua che sopra esso si conduca allo stato di vapore, appropriandosi l'ossigeno e ponendo idrogeno in libertà. Questa reazione serve nei laboratorii talvolta a preparare idrogeno; sovr'essa si fondarono procedimenti industriali per preparare gas idrogeno in grandi quantità, coll'intendimento di impiegarlo all'illuminazione pubblica, al riscaldamento ecc.: di questi diremo in altra occasione.

§. **719.** — Quando il ferro si porta ad elevata temperatura, in contatto coll'aria, si copre di una crosta nera in cui l'aspetto metallico è interamente scomparso, fragile, che sotto il cozzo del martello si distacca, ed è un ossido di cui parleremo tra breve; staccata questa prima crosta se si continua l'azione del calore e dell'aria, un'altra se ne produce, di guisa che tutta la massa di ferro si può per questa maniera convertirsi in ossido. In questo fatto trovasi la ragione del consumo a cui soggiace il ferro ogni qualvolta si sottopone a ripetuto lavoro della fucina. Ovviano a questo consumarsi del ferro i fabbri-ferrai ispergendolo di sabbia ad ogni volta che il riportano nel fuoco della fucina.

Se il ferro si scalda al rosso-bianco, e si porta a contatto dell'aria, lo si vede mandar scintille, le quali si fanno più numerose se vengasi a battere il ferro sull'incudine. È questo il fenomeno di scintillazione del ferro che si osserva tuttodì nelle fucine dei ferrai. Un filo di ferro sottile scaldato a roventezza per uno dei suoi estremi, e per esso immerso in un'atmosfera di gas ossigeno, vi si accende e brucia con grandissima vivacità, con luce abbagliante, e mandando scintille splendenti a modo di stellette. La temperatura che in questa

combustione si produce è tale che l'ossido generatosi si fa liquido, e cola sotto forma di globetti (1).

L'ossidazione del ferro operata per questi modi diversi ha per effetto la produzione di ossidi diversi, dei quali diremo tra poco.

Il ferro ha grande tendenza a combinarsi cogli altri metalloidi specialmente con quelli i quali sono dotati di energico potere negativo, quali sono il solfo, il cloro, il bromo ecc., le sue combinazioni con questi corpi si producono spesso con fenomeni di vivace combustione.

§. **720.** — Del modo di comportarsi del ferro cogli acidi non diremo che poche parole per non esporre fatti sui quali dovremo far ritorno tra breve. Gli acidi che non cedono facilmente ossigeno, reagendo sul ferro in presenza dell'acqua determinano la decomposizione di questa, lo sprigionamento d'idrogeno, e la formazione di un sale a base di protossido di ferro. Così avviene cogli acidi solforico, cloridrico, acetico ecc. L'idrogeno che si sprigiona dal ferro ordinario (contenente carbonio) ha un odore tutto speciale, nauseoso, e contiene composti non ancora ben conosciuti d'idrogeno e carbonio; bruciandolo nell'aria o nell'ossigeno, se ne ottiene acido carbonico. Se il ferro contiene solfo, l'odore dell'idrogeno che se ne sprigiona accenna a quello delle uova fracide. Se il ferro è puro l'idrogeno non ha odore sensibile. L'acido nitrico allungato con acqua reagisce sul ferro come sullo zinco ; il ferro si ossida a dispendio in parte dell'acqua, in parte dell'acido nitrico, e si muta in protossido, che si combina con l'acido nitrico : l'idrogeno si combina coll'azoto dell'acido e genera ammoniaca : il prodotto è un sale doppio di nitrato di protossido di ferro, e nitrato d'ammoniaca. La reazione non è accompagnata da sviluppamento di gas.

(1) Una spranghetta di ferro, legata per un estremo ad un cordoncino, si scaldi a rosso-bianco all'altro suo estremo : poi preso tra le mani il capo libero del cordoncino si estragga dal fuoco la spranghetta, e con un movimento analogo a quello che s'imprimerebbe ad un una fionda si faccia rotare la spranghetta per l'aria ; si vedrà l'estremo incandescente di essa continuare ad ardere come se fosse nell'ossigeno, mandando frequenti scintille, e presentando così un bel fenomeno di combustione. Un pezzo di ferro o di acciaio cozzando contro un pezzo di selce manda scintille capaci di accendere l'esca focaia o la polvere da guerra. Quelle scintille sono particelle di ferro le quali, perchè scaldate fortemente nell'atto in cui per violenza meccanica si distaccano, trovansi atte a combinarsi coll'ossigeno, con cui si uniscono difatti ardendo vivamente.

L'acido nitrico concentrato ha ordinariamente un'azione gagliarda sopra il ferro. Se si prenda limatura di ferro e si bagni con acido nitrico, si vedrà tosto la massa metallica scaldarsi, e portarsi all'incandescenza, mentre si svilupperanno da essa vapori densi d'acido iponitrico o nitroso. L'acido nitrico della densità di 1,35, intacca vivamente il ferro ossidandolo. Prendasi ora un filo di ferro ben pulito di lunghezza anche ragguardevole, come ad esempio di 16 metri e più, ed uno de' suoi estremi si scaldi in contatto dell'aria in modo da determinarvi la formazione di un leggero strato d'ossido, poi questo estremo stesso s'immerga nell'acido nitrico della medesima densità 1,35, ed esso si mostrerà impassibile, e durerà inalterato nell'acido, o come dicesi, sarà *passivo* e potrà resistervi anche malgrado il concorso di temperatura portata fino a +70°: (a +80° la reazione dell'acido avrebbe luogo). A questo punto tutto il rimanente filo sarà divenuto passivo, per guisa che se ne potrà immergere l'estremo non ossidato nell'acido nitrico senza che soffra reazione; anzi si potrà immergere impunemente tutto il filo entro l'acido che sovr'esso non avrà azione: se però, ossidato uno degli estremi del filo, s'immerge l'altro estremo entro l'acido nitrico, si osserverà reazione; il ferro non mostrerà passività, la quale conseguita immediatamente l'immersione dell'estremo ossidato nell'acido nitrico.

Un filo di ferro di cui s'immerga un estremo nell'acido nitrico della densità di 1,5, e lasciato reagire per poco tempo si estragga dall'acido e si lasci seccare all'aria, si dimostra passivo quando tutto si immerga nell'acido nitrico.

Un filo di ferro immerso nell'acido della densità di 1,35, ne è vivamente intaccato; si estragga dall'acido e si lasci seccare all'aria; se quindi s'immerga nuovamente nell'acido si vedrà che sovr'esso l'acido reagisce assai più rimessamente; se due o tre volte successive si fa al medesimo filo sentire l'azione dell'acido nitrico, e dopo ciascuna reazione di breve durata si asciuga all'aria, si giunge a renderlo interamente passivo, cioè perfettamente inattaccabile dall'acido. Il fatto della passività del ferro può altresì ottenersi in altre maniere, delle quali crederemmo superfluo il discorrere al presente; abbiamo pensato tuttavia che giovasse rammentare essere possibile modificare la materia del ferro in guisa che essa emuli, pel suo modo di reggere all'azione dell'acido nitrico, i metalli meno ossidabili, quali il platino, l'oro. Questo fatto potrà forse rivolgersi a vantaggio delle arti,

per le quali riuscirebbe di gran valore un procedimento che sottraesse il ferro al pericolo dell'ossidazione.

§. **721.** — L'ossidabilità del ferro, ossia il suo potere elettro-positivo, fa sì che immerso nelle soluzioni di molti sali metallici ne precipiti i metalli ridotti. Così il ferro immerso in soluzione di solfato di rame si copre di una patina di rame ridotto; in una soluzione di solfato di argento determina la precipitazione di pagliuole brillanti, o di una polvere cenerognola d'argento sommamente diviso ecc.

Ferro ed ossigeno.

§ **722.** — Il ferro si combina in molte proporzioni coll'ossigeno, onde risultano sei composti diversi, dei quali un solo ha proprietà acide, essi sono:

1° il protossido . . . . FeO
2° l'ossido magnetico . . . . Fe^3O^4
3° e 4° due ossidi diversi che si comprendono
sotto il nome di *battiture* . . . . $\begin{cases} 6(FeO)Fe^2O^3 \\ 4(FeO)Fe^2O^3 \end{cases}$
5° il sesquiossido . . . . Fe^2O^3
6° l'acido ferrico (1) . . . . FeO^3.

Diremo successivamente di questi diversi prodotti.

Protossido di ferro $FeO=450$.

§. **723.** — La natura non presenta mai quest'ossido di ferro allo stato d'isolamento, sibbene spesso ce lo fornisce combinato coll'acido

(1) Alcuni ammettono ancora con Marchand un sottossido di ferro, ossia un ossido meno ossigenato che il protossido (Fe^4O); e Berzelius suppone possibile un altro ossido la cui formola sarebbe Fe^2O.

carbonico nel ferro spatico, col sesquiossido di ferro nell'ossido di ferro magnetico, coll'acido silicico in alcuni silicati.

È il protossido di ferro la base di buon numero di sali, dai quali esso può venir precipitato col mezzo di basi più energiche.

Se ad una soluzione di solfato di protossido di ferro (vitriolo verde del commercio) si aggiunge soluzione di potassa, o di soda caustica, si ottiene un precipitato bianco, che è di protossido di ferro allo stato di idrato.

Se l'operazione si eseguisce in apparecchio a cui non possa avere l'accesso l'aria atmosferica, il precipitato si conserva bianco quale è al momento della precipitazione. Ma se l'aria viene a lambire il miscuglio, il precipitato cangia tosto d'aspetto; il suo colore immediatamente volge al verdognolo, quindi al bruniccio, e finalmente si colora in bruno giallo. Questa mutazione di colore è conseguenza dell'assorbimento d'ossigeno che esso opera passando a gradi superiori di ossidazione, cioè all'ossido magnetico, quindi al sesquiossido. La tendenza del protossido di ferro a soprossidarsi è tale, che se si porta alla bollizione il liquido torbido in cui esso si precipitò con eccedenza di potassa o di soda, l'acqua ne è decomposta, talchè si svolge idrogeno mentre esso passa a più elevato grado di ossidazione.

Il protossido di ferro, per questa sua affinità per l'ossigeno, opera in alcuni casi come un energico riducente, siccome si vedrà a suo tempo.

Il protossido di ferro si compone in 100 parti da

Ferro	77,78
Ossigeno	22,22
	100,00

Quando facciasi reagire con acido solforico allungato con acqua una quantità determinata di ferro, e si tenga conto della quantità di idrogeno che si sprigiona, e perciò della quantità d'acqua decomposta, si trova che per un peso di ferro =350 si svolge un peso di idrogeno =12,5 proveniente dalla decomposizione di 112,5 d'acqua. Dal che si deduce che 350 di ferro fissano in questa reazione un peso d'ossigeno =100. Scorgesi da questa reazione che 350 di ferro si sostituiscono a 12,5 d'idrogeno, nel combinarsi colla medesima pro-

porzione (100) d'ossigeno, onde si deduce che 350 è l'equivalente del ferro, e che la formola del protossido è FeO. Si aggiunge che nei sali neutri di ferro 1 eq. di un acido è saturato da un peso di protossido =450, che è appunto la quantità di quest'ossido che è rappresentata dalla formola FeO. L'esperienza dimostra che a precipitare da un sale neutro di protossido di ferro 450 di questo protossido, si richieggono 580 di potassa, ossia 1 eq. di questa base, o 387 di soda ecc.

Quando ad una soluzione di un sale a base di protossido di ferro si aggiunge ammoniaca caustica, immediatamente vi si genera il precipitato di protossido di ferro; ma un'eccedenza di precipitante ridiscioglie una parte del protossido; il liquido fortemente alcalino, separato colla filtrazione dal sedimento non ridisciolto, si conserva limpido per brevissimo istante, ma tosto che si trova in presenza dell'aria s'intorbida, e fornisce un nuovo precipitato, che è di protossido già alterato per combinazione con nuovo ossigeno: abbandonato a sè il liquido medesimo si spoglia di tutto il ferro, che si depone allo stato di sesquiossido.

La tendenza del protossido di ferro a soprossidarsi si conserva ancora in parecchie delle sue combinazioni, le quali si guastano più o meno rapidamente in contatto dell'aria.

Sesquiossido di ferro Fe^2O^3=1000.

§. **724.** — Il protossido di ferro idratato assorbe l'ossigeno, muta colore e si converte in sesquiossido.

Il ferro metallico bagnato con acqua ed abbandonato a sè in contatto coll'aria, si irrugginisce e si muta in sesquiossido di ferro.

Egualmente si conseguisce sesquiossido di ferro, allorchè si fa reagire quest'acido alquanto concentrato col ferro metallico, e disciolto il sale entro acqua se ne precipita la base con potassa, o soda od ammoniaca; come quando si decompone per mezzo di queste basi medesime un sale qualunque a base di sesquiossido di ferro.

Nelle preparazioni accennate il sesquiossido di ferro si presenta

sotto forma d'un precipitato fioccoso, di colore giallo-bruno, che lentamente si raduna in fondo del vaso in cui si opera; esso è allo stato d'idrato, e tale si conserva alla temperatura ordinaria, ed anche a quella della bollizione dell'acqua. A calore alquanto più elevato esso si essica, e si converte in sesquiossido bruno, anidro.

Il sesquiossido di ferro si compone in 100 parti da

Ferro	70,00
Ossigeno	30,00
	100,00

Dalla quale composizione si deduce che in esso 350, ossia 1 eq. di ferro, stanno unite con 150 d'ossigeno ossia 1 $^1/_2$ eq. La formola che esprime quest'ossido del ferro dovrebbe pertanto essere $FeO^{1\,1/2}$. I chimici convennero di raddoppiare questa formola, e convertirla in quella di Fe^2O^3, che rappresenta un peso di sesquiossido =1000, da cui si saturano 3 eq. d'acido nei sali neutri, siccome si vedrà in appresso.

La composizione sopra allegata è quella del sesquiossido di ferro anidro. Ma siccome dicemmo il precipitato che si ottiene decomponendo i sali a base di sesquiossido di ferro colla potassa o colla soda, è un idrato: in esso 1 eq. di sesquiossido Fe^2O^3 sta unito a 3 eq. di acqua, onde la sua formola $Fe^2O^3,3HO$, e la sua composizione in 100 parti

Sesquiossido di ferro	89,89
Acqua	10,11
	100,00

Questo idrato perde facilmente la sua acqua d'idratazione per mezzo del calore e si converte in sesquiossido anidro.

§. **725.** — Il sesquiossido di ferro è una debole base salificabile, tuttochè si combini assai facilmente cogli acidi, specialmente quando esso si trova allo stato d'idrato. I sali che esso forma sono generalmente colorati in giallobruno.

Meno proclive poi esso si dimostra a salificarsi quando l'acqua ne fu discacciata, e specialmente quando venne portato a calore rosso.

Nella calcinazione esso presenta un fenomeno che gli è comune con altri ossidi, quello di farsi subitamente incandescente: l'ignizione non dura che un momento, essa non è dipendente da mutazione di composizione, ma da cangiamento di aggregazione molecolare: dopo la incandescenza avvenuta il sesquiossido non si discioglie più negli acidi che con somma difficoltà: così modificato il sesquiossido di ferro ha acquistato durezza ragguardevole, ha colore bruno-nero se è in masse, e triturato fornisce una polvere di colore rosso.

La debole basicità del sesquiossido di ferro ci si dimostra per alcuni fatti che giova rammentare. I sali che esso forma cogli acidi alquanto energici sono tutti, quantunque neutri per la loro composizione, dotati di reazione acida alla carta di tornasole. Quei sali poi che esso genera unendosi cogli acidi deboli (l'acetico ad esempio), facilmente si decompongono per la sola evaporazione delle loro soluzioni. Il sesquiossido di ferro non si combina con l'acido carbonico, e se ad una soluzione di uno dei suoi sali si aggiunge soluzione di un carbonato neutro, di potassa o di soda, si conseguisce pretto sesquiossido di ferro, mentre l'acido carbonico si svolge con effervescenza. Questi fatti svelano la poca basicità del sesquiossido di ferro, e ci ricordano fatti analoghi dei quali già facemmo menzione parlando dell'allumina, a cui quest'ossido si assomiglia per molti riguardi.

I sali di sesquiossido di ferro hanno essi pure come quelli d'allumina una grande tendenza a decomporsi, tutto che formati da acidi energici. La loro decomposizione somministra un mezzo con cui preparare il sesquiossido di ferro anidro. Così se si calcina il nitrato di sesquiossido di ferro, se ne estricano abbondanti vapori nitrosi, e si ottiene un residuo di puro sesquiossido di ferro. Egualmente si può decomporre pel calore il solfato di sesquiossido di ferro, col medesimo risultamento; l'acido solforico viene dal calore compiutamente eliminato.

Per via secca il sesquiossido di ferro si combina facilmente coll'acido borico, coll'acido silicico: i sali che si producono in tal guisa hanno una tinta volgente al giallo od al rosso; talvolta sono quasi incolori. Molti silicati si trovano in natura che contengono sesquiossido di ferro. Il vetro saturo di sesquiossido di ferro ha un bel colore rosso: quindi il sesquiossido di ferro si presta alla fabbricazione dei vetri e degli smalti colorati, alla pittura sul vetro, sulla porcellana ecc.

§. **726.** — Come l'allumina, il sesquiossido di ferro si comporta colle basi energiche a modo di un acido debole: così calcinando all'aria i doppi ossalati di sesquiossido di ferro e soda o potassa, si ha per residuo una massa giallo-verde in cui il sesquiossido di ferro fa le parti d'acido: questi composti sono instabili, e si risolvono per la sola azione dell'acqua in sesquiossido che si precipita, mentre la potassa o la soda restano in soluzione.

§. **726** *bis*.—Il sesquiossido di ferro ha, come l'allumina, una tendenza manifesta ad unirsi alle sostanze filamentose, vegetali od animali, ed a fissarsi sovr'esse per guisa che le lavature più non l'esportino. Si prenda una matassa di cotone filato, purgata accuratamente da ogni materia straniera, poi si immerga entro soluzione di solfato di protossido di ferro, sicchè se ne imbeva uniformemente; spremuta quindi per discacciarne l'eccedente soluzione, s'immerga in una soluzione di potassa o di soda caustica: bentosto la matassa si troverà in ogni suo punto ricoperta di protossido di ferro. Si esponga ora la medesima matassa all'aria e vi si abbandoni per qualche tempo; e si vedrà che essa prende quel colore giallo-bruniccio che è proprio del sesquiossido di ferro idratato. Il protossido precipitato dall'alcali si fissò sulla fibra vegetale, e sovr'essa passò allo stato di sesquiossido, e vi si fece aderente per modo che niuna lavatura nè coll'acqua, nè col sapone, nè col ranno è più capace di esportarlo. La tinta che in tal guisa si ottiene è quella che si conosce sotto il nome di *tinta camoscio* (*chamois*) o *ruggine* ecc.; essa è inalterabile alla luce, al cloro ecc., e non cede che agli acidi i quali disciolgono il sesquiossido di ferro.

Oltracciò il sesquiossido di ferro ha come l'allumina una forte tendenza a combinarsi colle materie coloranti vegetali, quali sono quelle della robbia, del campece, del legno di Brasile ecc., ond'è che esso può servire, e serve di fatto, come di ottimo mordente nell'arte tintoria.

§. **727.** — Il sesquiossido di ferro portato a temperatura sommamente elevata passa allo stato di ossido di ferro magnetico Fe^3O^4, perdendo $^1/_9$ del suo ossigeno. A questo punto egli è impossibile per virtù del calore portarlo a grado inferiore d'ossidazione. Ricordiamo che una simile mutazione soffre il sesquiossido di manganese (Mn^2O^3), il quale per violento riscaldamento si converte in ossido rosso (Mn^3O^4).

Il sesquiossido di ferro, scaldato a temperatura conveniente in contatto con corpi riducenti, si converte in ferro metallico perdendo interamente il suo ossigeno.

In una boccetta di vetro A (figg. 272 e 273) soffiata in un tubo di vetro ab, si ponga sesquiossido di ferro anidro ridotto in polvere sot-

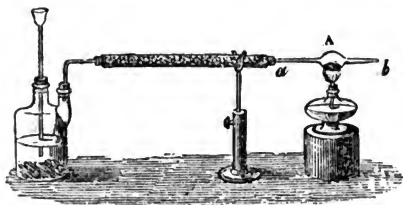
fig. 272

tile, e vi si scaldi moderatamente colla fiamma d'una lampada a spirito di vino, mentre nel tubo medesimo passa una corrente di gas idrogeno puro seccato col mezzo di una lunga colonna di cloruro di calcio : ben presto si vedrà all'estremo libero del tubo ab uscire vapore d'acqua, e nel medesimo tempo si vedrà mutato il colore del sesquiossido dal rosso al nero. In questa operazione l'ossigeno del sesquiossido si unisce all'idrogeno generando acqua : il ferro rimane nella boccetta ricondotto allo stato metallico, e sotto forma di polvere sottile. Cessato lo svolgimento del vapore acquoso si rimuova la lampada e si lasci raffreddare il ferro ridotto nella corrente d'idrogeno. Se il tubo è affilato in b (fig. 273) e ristretto in c, sarà facile chiuderlo in questi due punti fondendolo col dirigervi sopra la fiamma del cannello. Il

fig. 273

ferro ridotto in tal guisa, circondato da un'atmosfera di puro gas idrogeno, si potrà conservare per tempo indefinito senza alterazione. Ma in questo stato di grande divisione è il ferro sommamente pro-

clive all'ossidazione, talchè se rotta la boccetta lo si pone in contatto con l'aria atmosferica, esso prontamente attrae ossigeno e si converte in sesquiossido. Questa ossidazione è talvolta così pronta, ed accompagnata da tale elevazione di temperatura che il ferro si fa incandescente. Al ferro così preparato si dà il nome di *ferro piroforico di Magnus*, dal nome di chi pel primo lo ha ottenuto. Questa curiosa esperienza non riesce a buon risultamento quando la temperatura a cui soggiace il ferro durante la riduzione è troppo elevata: il ferro in tal caso acquista troppa coesione, per ristringimento dei suoi pori e ravvicinamento delle sue molecole, perchè possa condensare l'ossigeno colla rapidità necessaria a produrre l'incandescenza; esso tuttavia, toccato con un carbone acceso, prende fuoco ed arde come l'esca (1).

La riduzione del sesquiossido di ferro si eseguisce eziandio facilmente col mezzo del carbone.

Se in un crogiuolo di terra refrattaria ed intonacato internamente di un forte strato di carbone (*brascato*) si pone alquanto sesquiossido di ferro, poi chiuso il crogiuolo si porta in un forno a vento e vi si scalda convenientemente, si conseguisce un bottone di ferro ridotto. Rammentiamo che la riduzione operata in questa guisa fornisce, non già ferro puro, ma un composto di ferro e carbonio (ferraccio).

L'ossido di carbonio condotto a reagire sul sesquiossido di ferro scaldato a roventezza lo riduce a ferro metallico, convertendosi in acido carbonico ($Fe^2O^3+3CO=Fe^2+3CO^2$). Se abbonda l'ossido di carbonio il ferro ridotto ne sottrae carbonio convertendo se stesso in carburo.

§. **728.** — La natura ci fornisce in gran copia il sesquiossido di ferro più o meno puro nel regno minerale, in diverse specie mineralogiche, le quali servono più o meno acconciamente all'estrazione del ferro, e delle quali perciò facciamo qui menzione speciale.

(1) Si prepara con sicuro esito il ferro piroforico, riducendo un miscuglio di sesquiossido di ferro e di allumina, ottenuto precipitando con ammoniaca in eccedenza una soluzione di solfato di sesquiossido e di ferro e di allume. La riduzione si fa nel medesimo apparecchio che abbiamo descritto: il ferro ridotto si trova in questo caso nell'impossibilità di prendere coesione, essendo le sue particelle separate le une dalle altre per l'interposta allumina, e conserva tutta la sua porosità, e l'attitudine ad accendersi tosto che viene in contatto coll'ossigeno atmosferico.

1° Il *ferro oligisto*, od anche *ferro specolare* (sesquiossido di ferro anidro). È una sostanza anidra dotata talvolta di splendore metallico, tal altra no; il suo colore è rosso più o meno intenso: sempre colla triturazione fornisce una polvere rossa o bruna; la sua densità è tra 3,50 e 5,24; per lo più essa non è attratta dalla calamita; è infusibile al cannello, purchè si tenga nella fiamma ossidante; non così nella fiamma riducente in cui si fonde, passando tuttavia a grado inferiore d'ossidazione (ossido magnetico). Di ferro oligisto si contano molte varietà, delle quali le seguenti sono le principali.

a) Il *ferro oligisto cristallizzato.* La forma cristallina di questo ossido è il romboedro, il quale tuttavia si mostra sovente modificato in guisa da non mostrar più che lamine esagonali; esso si presenta ancora talvolta in prismi esagonali regolari, tal altra in piramidi troncate in sulla punta.

b) Il *ferro oligisto laminiforme*, conformato in lamine sottili, le quali rappresentano il romboedro profondamente troncato, e mostrano talvolta sulla loro periferia faccette piccolissime di romboedro.

c) Il *ferro oligisto lenticolare*, formato di romboedri compressi, ed a facce leggermente convesse, talvolta striate.

d) Il *ferro oligisto laminare*, in masse risultanti da lamine parallelamente disposte le une sopra le altre, generate da romboedri troncati.

e) Il *ferro oligisto fibro-lamellare*, la cui massa risulta dall'accozzamento di lamelle in guisa che da una parte essa si mostri lamellare, dall'altra fibrosa, per lo più a fibre divergenti.

f) Il *ferro oligisto schistoso*, a strati più o meno spessi, composti di scaglie sovrapposte le une sopra le altre.

g) Il *ferro oligisto scaglioso*, detto anche *ferro micaceo*, in masse risultanti dall'aggregazione di scaglie brillanti e lucenti, le quali ora fortemente aderiscono le une alle altre, ora si staccano facilmente anche per leggero sfregamento, ed aderiscono alla mano.

h) Il *ferro oligisto granulare*, risultante dall'aggregazione di piccole masse granose.

i) il *ferro oligisto compatto*, in masse amorfe a frattura irregolare.

Le varietà succennate hanno tutte splendore metallico, carattere che manca nelle varietà seguenti:

a) Il *ferro oligisto poliedrico*, in masse striate, od anche in pezzi romboedrici prodotti non da cristallizzazione vera, ma da ristringimento di massa maggiore.

b) Il *ferro oligisto scaglioso rosso*, formato di piccole scaglie del colore del rubino, ed in masse leggere. Trovasi spesso nei crateri dei vulcani generato dalla decomposizione del cloruro di ferro.

c) Il *ferro oligisto stallattitico* o *mammillare*, a struttura fibrosa o testacea. Egli è a questa varietà che si accosta il *ferro oligisto fibroso rosso* a fibre divergenti. Questi due minerali di ferro prendono il nome di *ematiti rosse*.

d) Il *ferro oligisto globulare*, conformato in piccoli globetti compatti, agglomerati gli uni agli altri.

e) Il *ferro oligisto litoideo*, compatto, ora puro, ora misto con materie straniere, e specialmente con argilla; la sua frattura è ora irregolare, ora concoidea.

f) Il *ferro oligisto ocraceo*, materia terrosa più o meno aggregata, la quale talvolta è sesquiossido di ferro puro, ma per lo più è mista con argilla.

I minerali soprammenzionati s'incontrano in molte e diverse nature di terreni, ed in quantità talvolta considerevolissime. Così, per citarne alcuni esempi, nell'isola d'Elba abbonda il ferro oligisto cristallizzato, da cui si estrae il ferro che si conosce presso di noi sotto il nome di *ferro di riviera*; e massi ragguardevoli se ne incontrano nelle nostre Alpi (Brosso), dai quali si estraeva altra volta il ferro nelle officine dette *alla brossasca*. Le varietà cristalline incontransi nelle rocce di formazione ignea, come i graniti, le trachiti, e nei crateri dei vulcani. Le varietà che non hanno aspetto metallico, rosse, terrose, si trovano in molti luoghi ed in formazioni diverse: spesso provengono da alterazione di silicati a base di sesquiossido di ferro.

Tutti questi minerali si ricercano per la fabbricazione del ferro; e questa è la loro precipua applicazione. La varietà *stallattitica* e *fibrosa*, detta anche *sanguigna*, è dura assai e capace di pulitura; essa si lavora per farne *brunitoi* coi quali gl'indoratori fregano la superficie degli oggetti metallici indorati od inargentati quando vogliono dar loro lo splendore metallico dell'oro e dell'argento forbiti. Le varietà ocracee si conoscono e s'impiegano come colori a corpo dai pittori, colorai ecc., e chiamansi *rosso di Prussia*, *rosso d'ocra*, *ocra rossa*.

oltre all'acqua combinata esso contiene acqua interposta, ed inoltre variabili proporzioni di silice, di ossido rosso di manganese.

I mineralogi distinguono molte varietà di questa sostanza secondo la sua forma diversa. Essa infatti si presenta: *a)* in cristalli cubici, rettangolari, ottaedrici regolari od a base rettangolare (*limonite cristallizzata*); *b)* in piccoli filamenti od aghi (*limonite acicolare*); *c)* talvolta essa riveste la forma d'esseri organici (come di conchiglie univalvi o bivalvi, d'ammoniti ecc., di piante fossili), tal altra di minerali dei quali essa prese il posto rivestendone esattamente le forme (*limonite pseudomorfica*); *d)* chiamasi *limonite stallattitica* o *mammillare* quella che è in masse compatte a struttura fibrosa raggiata; i frammenti di queste masse costituiscono la *limonite fibrosa*; *e)* talvolta essa si presenta in arnioni più o meno voluminosi, cavi nella loro parte centrale in cui trovasi un nocciolo libero formato dalla medesima sostanza: questa varietà prende il nome di *limonite geodica* (1), o *pietra d'aquila*, od *etite*; *f)* dicesi *limonite oolitica* quando è costituita da numerosi grani di forma sferica od ovale, più o meno aderenti gli uni agli altri, i quali possono avere la grossezza anche d'un pisello, ma ben sovente sono minutissimi, e difficili a distinguersi: questa varietà prende pure il nome di *miniera di ferro in grani*; *g)* la limonite dicesi *compatta* quando si presenta in masse più o meno considerevoli, talvolta cavernose nel loro interno; dicesi poi *h)* *limonite schistosa* quando è formata da strati paralleli, o lamine applicate le une sulle altre, e separate da strati micacei; *i)* *limonite poliedrica* quando si presenta in masse non cristalline, ma divise per ristringimento in parallelepipedi; *k)* e finalmente *limonite ocracea* od *ocra*, quando si presenta come una materia terrosa, gialla, più o meno aggregata, ora pura, ora mescolata con argilla, o con idrato d'allumina.

La limonite appartiene essenzialmente ai terreni di sedimento; essa forma talvolta dei depositi di grande potenza nei schisti argillosi, i quali ne sono spesso imbevuti; nei terreni carboniferi (gres

(1) Chiamansi *geodi* in mineralogia le masse più o meno voluminose, di forma sferica o poco diversa dalla sferica, formate di una crosta periferica, con la parte centrale cava; nei minerali suscettibili di cristallizzazione la cavità delle geodi è ordinariamente coperta di cristalli; la crosta periferica è irregolare e formata per lo più di strati sovrapposti gli uni agli altri come avviene negli stallattiti.

rossi), nei terreni calcarei ecc. La limonite è un minerale di ferro di cui si alimentano numerose officine in Francia, in Inghilterra, in Germania ecc. Le varietà oolitica e le pseudomorfica, contengono più o meno notevoli quantità di fosforo, che debbesi attribuire ai fosfati degli esseri organici dei quali prese la forma ed il posto il sesquiossido di ferro. Quindi il ferro che si ricava da questi minerali è in generale di meno buona qualità che quello che si ottiene lavorando il ferro oligisto e le sue varietà, e richiede maggiori precauzioni nella sua fabbricazione (1).

La limonite ocracea più o meno argillosa serve alla pittura, all'arte del coloraio sotto il nome d'*ocra gialla*, di *terra d'Italia*, di *terra d'ombra* ecc.; calcinata, e perciò colorata in rosso, prende i nomi di *ocra rossa*, di *rosso di Prussia* ecc.

Ossido di ferro magnetico Fe^3O^4=1450.

§. **731.**—Chiamasi *ossido di ferro magnetico*, od *ossidulo di ferro*, un composto di ferro ed ossigeno il quale risulta dalla combinazione di 3 eq. di ferro con 4 eq. d'ossigeno, la cui formola Fe^3O^4 corrisponde alla seguente composizione in 100 parti:

Ferro	72,41
Ossigeno	27,59
	100,00

È questo uno degli ossidi di ferro più abbondanti in natura, ed i mineralogi lo designano sotto il nome di *ferro ossidulato*, *ferro ossidato magnetico*. È sostanza dotata di splendore metallico, di colore nero, e che alla triturazione fornisce una polvere nera; la sua densità è tra 4,79 e 5,09; è difficilmente fusibile al cannello, e non è alterabile

(1) La proporzione dell'acido fosforico nel ferro limoso varia tra 0,12 e 6,6 %, limiti assai remoti l'uno dall'altro, talchè questa specie di sesquiossido di ferro può fornire ora buon ferro, ora pessimo.

dalla fiamma riducente. Incontrasi per lo più puro, spesso mescolato con alquanta magnesia o silice.

Quest'ossido si presenta in natura frequentemente cristallizzato: la sua forma naturale è l'ottaedro regolare, il quale è spesso modificato. Sovente tuttavia lo s'incontra in masse laminari (misto non raramente con ferro oligisto), od in grani più o meno aggregati (misto pure con ferro oligisto). Incontrasi pure quest'ossido in masse compatte, a frattura concoidea, irregolare o granosa; e finalmente lo si trova talvolta in masse terrose, più o meno miste con sesquiossido di ferro (1).

Sempre l'ossidulo di ferro è attratto dalla calamita; talvolta esso è dotato di virtù magnetica propria, ed esercita attrazione sopra il ferro, e sopra gli altri corpi magnetici. Allora esso prende il nome di *magnete* o *calamita naturale* (2).

Il ferro ossidulato, costituisce talvolta enormi masse, ed intiere montagne di eccellente minerale di ferro, che si lavora per estrarne il metallo; talvolta forma masse isolate od arnioni, disseminati in matrici diverse, nelle rocce serpentinose anfibolitiche, nelle sieniti ecc. (3).

Il ferro ossidulato può considerarsi come una combinazione di sesquiossido di ferro col protossido di questo stesso metallo. La formola

(1) Il ferro ossidulato magnetico, contiene talvolta del manganese: tale è quello di Danemora in Svezia, con cui si fabbrica ferro eccellente, ed atto come è noto alla fabbricazione del migliore acciaio.

(2) Trovasi la calamita naturale nelle varietà compatte di questo minerale, in cui all'ossido magnetico si trova per lo più unito sesquiossido di ferro anidro od anche idratato. In una massa più o meno voluminosa di calamita naturale si distinguono evidentemente punti diversi i quali attraggono l'uno dei poli dell'ago calamitato, e respingono il polo opposto; segno evidente della polarità magnetica di quei punti. Un pezzo di calamita naturale che non presenti che due punti magnetici opposti (due poli), munito convenientemente di armatura di ferro, costituisce un *magnete*. È raro che due soli sieno i poli distinti; per lo più sono 4 o 6 od 8 ecc., in tal caso è cosa impossibile il trarne partito per ottenerne una calamita. Il pregio delle calamite naturali è ora grandemente scemato dacchè possiamo ad arte procurarci magneti di grandissima potenza, e con mezzi facili di esecuzione.

(3) Facciamo qui menzione speciale delle due miniere più ragguardevoli dalle quali si alimentano le ferriere della Valle d'Aosta; esse sono quella di Traversella e quella di Cogne. Il minerale che si scava in queste due località è d'ottima qua-

Fe^3O^4 si traduce infatti naturalmente in $FeO+Fe^2O^3$. In esso il sesquiossido farebbe le parti d'acido saturante il protossido. Alcuni fatti vengono a conferma di questa opinione.

Prendasi idrato di sesquiossido di ferro, preparato di recente e lavato, e si ponga in reazione con acqua e limatura di ferro sotto l'azione del calore; si vedrà svolgersi idrogeno, mentre la limatura di ferro verrà intaccata come se fosse in presenza di un acido. Cessato lo svolgimento d'idrogeno, e separato per decantazione il liquido torbido dalla limatura superstite, si troverà tutto il sesquiossido convertito in ossido magnetico.

Se d'altra parte si fa digerire ossido di ferro magnetico entro un fiasco ben chiuso, con poco acido cloridrico, si troverà che solo il protossido di ferro vi si discioglie generando protocloruro di ferro, restando indisciolto il sesquiossido.

Finalmente quando abbiasi disciolto interamente ossido magnetico nell'acido cloridrico, si potrà aggiungendo alla soluzione carbonato di calce in polvere, precipitare sesquiossido di ferro, mentre il protossido rimarrà nel liquido (protocloruro).

È adunque l'ossido magnetico di ferro un vero ossido salino in cui la base è il protossido, l'acido è il sesquiossido. Giusta questo modo di vedere la sua composizione in 100 parti risulterebbe da

Sesquiossido di ferro	31,04
Protossido di ferro	68,96
	100,00

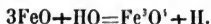
L'ossido di ferro magnetico si produce quando si decompone l'acqua col mezzo del ferro portato a roventezza.

3 eq. di ferro decompongono 4 eq. d'acqua e ne svolgono 4 eq. di idrogeno

$$3Fe+4HO=Fe^3O^4+4H.$$

lità, e bene spesso massiccio e privo di matrice. Egli è alla purezza del minerale che debbesi in gran parte attribuire la bontà del ferro nostro indigeno, il quale conserva ancora al presente la rinomanza di ottimo, e sostiene la concorrenza col ferro inglese, malgrado il molto minor prezzo di quest'ultimo.

Il protossido di ferro decompone l'acqua colla bollizione continuata e genera ossido magnetico

$$3FeO+HO=Fe^3O^4+H.$$

Il ferro bruciando nel gas ossigeno si cangia in ossido magnetico.

Si può ottenere precipitato ed allo stato di idrato l'ossido di cui discorriamo facendo un miscuglio di 1 eq. di solfato di protossido ed 1 eq. di solfato di sesquiossido: la soluzione dei due sali si versa a poco a poco entro soluzione d'ammoniaca nell'acqua: il precipitato che in tal caso si ottiene è di colore verde scuro; coll'essiccamento si converte in una polvere nera; esso è attratto dalla calamita tuttochè si trovi allo stato d'idrato (1).

Ossidi di ferro delle battiture.

§. **732.** — Quando sopra l'incudine si batte una massa di ferro scaldata a calore rosso vivo, se ne distaccano scaglie di un ossido nero, che come il precedente risulta dalla unione del sesquiossido col protossido di ferro. La maniera colla quale quest'ossido si produce ci fa presentire che la sua composizione non può essere costante: infatti le scaglie che si separano dalla massa del ferro, presentano due superficie, delle quali l'esterna, che si trova in contatto dell'aria, deve essere più ossidata che l'interna che guarda la massa del ferro. Quindi non è meraviglia se le analisi di quest'ossido non sieno concordanti. Così mentre dagli uni si trovò che esso risulta da 4 eq. di protossido combinati con 1 eq. di sesquiossido ($4(FeO),Fe^2O^3$) altri il trovarono composto di 6 eq. di protossido ed 1 eq. di sesquiossido ($6(FeO),Fe^2O^3$).

Quest'ossido si genera in grandi quantità nelle ferriere, quando si lavorano i masselli sotto il maglio: il magoniere non lo perde, e lo riporta nei forni nei quali il ferraccio si converte in ferro; esso serve col suo ossigeno ad agevolare la decarburazione, nel quale ufficio

(1) L'essere l'ossido magnetico attratto dalla calamita è cosa che reca meraviglia a chi pensa che nè il sesquiossido, nè il protossido di ferro non sono magnetici.

esso si riduce a ferro metallico che si ricupera, unito a quello che proviene dal ferraccio decarburato: di ciò diremo nuovamente trattando della metallurgia del ferro.

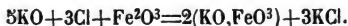
Acido ferrico FeO^3=650.

§. **733.** — Come il manganese può il ferro acidificarsi: con questa differenza che mentre il manganese può generare due acidi (il manganico MnO^3 ed il permanganico Mn^2O^7), il ferro non ne forma che uno, il quale ha la medesima composizione del manganico, e risulta da 1 eq. di ferro e 3 eq. d'ossigeno. La sua formola FeO^3 ne indica la composizione, la quale corrisponde in 100 parti a

Ferro	53,85
Ossigeno	46,15
	100,00

Quest'acido non si conosce allo stato di libertà; quando si cerca di isolarlo decomponendo un ferrato con un acido, esso si decompone prontamente in ossigeno che si svolge ed in sesquiossido di ferro. Egli è colle basi più energiche che si può ottenere combinato l'acido ferrico: col mezzo dei ferrati di potassa e di soda si possono quindi preparare altri ferrati per via di doppie decomposizioni.

Si può preparare per molti modi il ferrato di potassa; cioè fondendo nitro con limatura di ferro; o facendo passare una corrente di gas cloro in una soluzione concentrata di potassa in cui si conserva un'eccedenza d'alcali, ed a cui siasi mescolato sesquiossido di ferro idratato. Nel primo modo di operare l'ossidazione si fa per via dell'ossigeno del nitrato di potassa; nel secondo generasi cloruro di potassio; l'ossigeno della potassa che si muta in cloruro si unisce al sesquiossido di ferro e lo acidifica:

$$5KO+3Cl+Fe^2O^3=2(KO,FeO^3)+3KCl.$$

Se la soluzione è molto concentrata il ferrato di potassa si depone

sotto forma di polvere nera, la quale è solubile nell'acqua pura e fornisce soluzioni elegantemente colorate in rosso.

Già dicemmo che la soluzione d'ipoclorito di potassa (acqua di Javelle) si mostra ordinariamente colorata in roseo: questa tinta è da attribuirsi alla presenza del ferrato di potassa.

La soluzione di ferrato di potassa si decompone facilmente in sesquiossido di ferro, ossigeno e potassa, e per ciò basta che essa venga sottoposta a blando calore, all'evaporazione ecc. Le materie organiche operano sopra essa togliendone ossigeno, e precipitandone sesquiossido di ferro.

Ferro e carbonio. Carburi di ferro.

§. **734.** — Il prussiato di potassa, o ferrocianuro di potassio, decomponendosi per l'azione del calore, si converte in puro cianuro di potassio, ed abbandona il ferro allo stato di carburo: questo si compone da 1 eq. di ferro e 2 eq. di carbonio, la sua formola è pertanto FeC^2. Decomponendo azzurro di Berlino in vaso chiuso col mezzo del calore si ottiene un altro carburo di ferro, corrispondente a sesquiossido, in cui 2 eq. di ferro stanno uniti a 3 eq. di carbonio, e la cui formola è perciò Fe^2C^3. Questi carburi, ricchi ambidue di carbonio, polverosi, porosi, sono molto proclivi all'ossidazione, per guisa che quando si scaldano in contatto coll'aria si accendono e bruciano come l'esca, generando acido carbonico, e lasciando per residuo sesquiossido di ferro.

I composti sovraddescritti non hanno grande importanza per chi si adopera nella chimica tecnica: non così deve dirsi di quei carburi di ferro dei quali ora parleremo, cioè del ferraccio e dell'acciaio. Dei quali composti per ora diremo solo quanto riguarda la loro composizione e le loro reazioni, riservandoci di descrivere in altra occasione il modo col quale essi si ottengono, e si lavorano per uso delle arti.

§. **735.** *Ferraccio.* — Chiamasi *ferraccio* o *ghisa*, il ferro che si ottiene nei *forni fusorii* o *forni reali*, colla riduzione degli ossidi di ferro mediante il carbone. La disposizione dei forni succennati è tale

che in essi l'ossido di ferro portato ad elevata temperatura trovasi in contatto dapprima con gas ossido di carbonio, che lo riduce a ferro metallico, poi con ossido di carbonio e con carbonio ad un tempo. Il ferro metallico reagendo con questi due corpi si converte in carburo. L'esperienza ha dimostrato che il ferro metallico puro scaldato fortemente e per lungo tempo in contatto con polvere di carbone, viene a poco a poco penetrato da quest'ultimo, sicchè si converte in carburo, dapprima alla superficie soltanto, quindi in tutta la sua massa. Nè perchè questa conversione del ferro in carburo abbia luogo è mestieri che il ferro venga portato a fusione, ma solo che soggiaccia a temperatura elevata; così avviene nei forni nei quali si fabbrica l'acciaio di cementazione. Più facilmente tuttavia si carbura, e prende maggior copia di carbonio il ferro quando è a temperatura sommamente elevata quale è quella che si produce nei forni reali, dai quali, siccome dicemmo, si ricava il ferraccio, ossia un carburo di ferro assai ricco di carbonio.

Egualmente si carbura il ferro metallico quando si trova a temperatura elevata in contatto col gas ossido di carbonio, da cui esso sottrae carbonio, convertendolo in acido carbonico

$$Fe + 2CO = FC + CO^2,$$

la qual cosa avviene quando l'acido carbonico così prodotto trova carbonio con cui reagendo tosto si muti in ossido di carbonio. Le sperienze di Leplay e Laurent hanno posto in evidenza questo fatto: quando in un tubo stesso si scalda un ossido di ferro con carbone, senza che questi due corpi si trovino in reciproco contatto, si ottiene riduzione del ferro, e sua conversione in carburo. La reazione ha luogo in questo modo: dapprima il carbone si converte per l'ossigeno dell'aria contenuta nel tubo in acido carbonico, poi questo si muta in ossido di carbonio, il quale reagisce sull'ossido di ferro e lo converte in ferro metallico, trasformando se stesso in acido carbonico; la riduzione essendo compiuta, l'acido carbonico trovando carbonio superstite si converte nuovamente in ossido di carbonio: questo reagisce ora sul ferro metallico, gli cede metà del suo carbonio, e si cangia in acido carbonico, il quale nuovamente convertendosi in ossido di carbonio, pel suo reagire con altro carbonio, si rende capace di operare una nuova carburazione del ferro.

Le cose dette ci spiegano il perchè dalla riduzione dei minerali di

ferro negli alti forni si conseguisca non già ferro metallico, ma carburo di ferro (1).

§. **735** *bis*.—Il carburo di ferro è più fusibile che il ferro puro, e la sua fusibilità è tanto maggiore quanto più ragguardevole è la proporzione del carbonio. Liquefatto pel calore, poi abbandonato al raffreddamento esso si rappiglia prendendo struttura cristallina. Se la proporzione di carbonio è grande, una parte di esso si separa dal carburo di ferro e cristallizza separatamente nella massa, formandovi lamelle o scaglie, le quali hanno l'aspetto metallico, il colore nero e tutte le altre proprietà della grafite (§. 69). Il ferraccio allora presenta un colore bigio-scuro. I cristalli di grafite sono tanto più voluminosi quanto più è ricco di carbonio il ferraccio, e quanto più lento è il raffreddamento; essi si trovano frapposti irregolarmente nella massa raffreddata, la quale è un carburo di ferro meno ricco di carbonio che non è la massa stessa prima della separazione della grafite, e che per ciò si mostra cedevole al martello, e alla lima.

Se per l'incontro il raffreddamento si fa rapido, non si effettua la separazione della grafite, e la massa riesce di struttura meno manifestamente cristallina, bianca, fragile, dura al punto da rigare il vetro. Il ferraccio pertanto, omogeneo quando è liquido, si fa eterogeneo per lento raffreddamento.

La quantità di carbonio contenuta nel ferraccio varia assai, secondo la temperatura a cui si opera la riduzione del ferro, la proporzione del carbone impiegato, e la natura del minerale lavorato. Il ferraccio più ricco di carbonio contiene di questo elemento circa il 5 $^0/_0$ del suo peso, esso si approssima pertanto ad un carburo composto di 4 eq. di ferro ed 1 eq. di carbonio, la cui composizione in 100 parti sarebbe

Ferro	94,92
Carbonio	5,08
	100,00

(1) Il ferraccio non è puro carburo di ferro; in esso si trovano ancora altri elementi accidentali, dipendenti dalla natura delle materie che lo produssero, quali sono il silicio, il fosforo, il manganese, il solfo, il calcio, il magnesio. Questi corpi hanno un'influenza ora buona ora cattiva sulla qualità del ferraccio e del ferro che se ne ricava, siccome vedremo a suo tempo.

Da quanto dicemmo risulta che un tale ferraccio può prendere aspetto diverso secondo il modo del raffreddamento: con lento raffreddarsi esso prende colore bigio o nero per separazione di carbonio, per l'incontro per rapido raffreddamento esso si conserva uniforme ed apparisce allora bianco.

Il ferraccio che si ottiene coi minerali manganesiferi è ordinariamente bianco; bianco pure riesce il ferraccio il quale proviene da forni nei quali la proporzione del minerale è troppo ragguardevole in relazione colla quantità del carbone. In questo secondo caso la bianchezza del ferraccio è dipendente da minor proporzione di carbonio (1).

Quando si tratta ferraccio con acido cloridrico, se ne sprigiona idrogeno, il quale è misto con carburi d'idrogeno diversi, tra i quali una materia oleosa fetente. La presenza del carbonio nel gas idrogeno così ottenuto si dimostra facilmente bruciando questo gas mentre esce da un tubo di vetro affilato, e ricevendo i prodotti della combustione in un largo pallone di vetro. Lavando l'interno del pallone con acqua di calce si vede questa intorbidarsi per formazione di carbonato di calce insolubile. D'altronde se il gas idrogeno che si svolge dal ferraccio trattato con acido cloridrico si conduce a lavarsi entro alcool, questo si colora manifestamente, e quando poi gli si aggiunge acqua s'intorbida per separazione di una sostanza oleosa. Il medesimo gas idrogeno condotto ad attraversare acido solforico concentrato, perde il suo odore nauseoso; l'acido si colora intensamente in giallo, poi in rosso-scuro, e se si allunga con acqua s'intorbida. La materia oleosa che si separa dall'acido solforico ha l'odore del petrolio, e sembra averne la composizione. La genesi di questi corpi idrocarbonati deve ripetersi da ciò che l'idrogeno allo stato nascente si combina col carbonio che è unito col ferro del carburo.

Se si sottopone alla prova coll'acido cloridrico il ferraccio grigio od il nero, si osserva che mentre si discioglie il carburo di ferro, rimangono tuttavia non disciolte le lamelle nere che dicemmo essere di carbone cristallizzato allo stato di grafite: la cosa riesce ancor meglio se all'acido cloridrico si sostituisce l'acido solforico. Le pagliuole così isolate contengono per lo più acido silicico, e ferro che

(1) Più minuti particolari intorno al ferraccio ed alle sue qualità si troveranno nel terzo volume di questo Manuale.

se ne può togliere col farle reagire per qualche tempo con acido cloridrico concentrato. Esse generano in tal caso alquanto idrogeno, e si convertono in una polvere nera carbonosa, la quale non è tuttavia di pretto carbone: infatti essa si scioglie alquanto nell'acqua che si colora in bruno-giallo, e da cui si precipita per raffreddamento: insolubile negli acidi, essa si scioglie negli alcali caustici, formando un liquido opaco di colore bruno, da cui gli acidi la precipitano inalterata. Seccata e portata ad alta temperatura essa brucia facilmente come fa l'esca focaia. Questa materia ha dunque i caratteri di un acido organico.

Il ferraccio bianco ottenuto per rapido raffreddamento d'un ferraccio ricco di carbonio nel disciogliersi nell'acido cloridrico non lascia residuo carbonoso: tutto il suo carbonio si unisce all'idrogeno e si svolge allo stato di gas o di vapore.

§. **736.** — La conoscenza della composizione del ferraccio ci pone sulla via di comprendere come da questo prodotto si possa ricavare il ferro di fucina o ferro metallico. Il problema infatti consiste in ciò solo che al carburo di ferro si sottragga la maggior possibile proporzione di carbonio: la qual cosa si ottiene portando a fusione il ferraccio, e dirigendo sovr'esso l'aria proveniente da una macchina soffiante: l'ossigeno consuma il carbonio che si sprigiona allo stato di ossido di carbonio o d'acido carbonico: il ferro decarburato diventa meno fusibile, pastoso, suscettibile di agglutinarsi, e di convertirsi in barre sotto la percussione del maglio. Favorisce questa decarburazione l'addizione delle battiture di ferro, le quali forniscono ossigeno e si riducono esse pure a ferro metallico (1).

§. **737.** *Acciaio.* — È questo un carburo di ferro, in cui la proporzione del carbonio è minore di quella del ferraccio, e maggiore di quella che si contiene nel ferro fucinato; infatti esso non contiene che 1 $^0/_0$ circa di carbonio (2); esso perciò sta come mezzo termine fra il

(1) Il ferro fucinato di cui si valgono le arti non è interamente privo di carbonio, ma ne contiene sempre proporzioni sensibili, le quali, tuttochè piccole, pure gli comunicano proprietà diverse da quelle che competono al ferro chimicamente puro.

(2) Mushet ha determinata la proporzione di carbonio che si trova nell'acciaio e nel ferraccio, egli trovò in

100 di acciaio fuso duttile	1,2	di carbonio
» di acciaio fuso ordinario	1,0	»

ferraccio bianco ed il ferro di fucina. In due modi pertanto si potrà conseguire l'acciaio; o decarburando convenientemente il ferraccio, sottraendone cioè l'eccedente proporzione di carbonio, o carburando il ferro fucinato, aumentandone cioè la proporzione di carbonio. Se prendasi del ferraccio, e si tenga per qualche tempo in fusione in contatto con battiture di ferro, o con iscorie ricche di ossido di ferro, si scemerà la sua ricchezza in carbonio, ed esso si convertirà in acciaio. Il ferraccio bianco, specialmente quello che contiene manganese e proviene da minerali di ferro spatico (vedasi più sotto), lavorato entro fucine apposite e sotto una corrente d'aria opportunamente diretta, si decarbura in parte, e si cangia in quell'acciaio, che dicesi *acciaio naturale* od *acciaio di fucina.*

Per l'incontro, se entro ferraccio fuso si tiene per qualche tempo immersa una spranga di ferro fucinato, una parte del carbonio del ferraccio vi si combinerà e lo cangerà in acciaio: il ferro dolce di fucina, specialmente quello che proviene da minerali manganesiferi (1), involto in uno strato di polvere di carbone, e scaldato per tempo convenientemente lungo a calore rosso-bianco, si carbura a grado a grado in tutta la sua massa, e si converte in acciaio, il quale in questo caso prende il nome di *acciaio di cementazione.*

L'acciaio è più bianco del ferro e più facile a rompersi, e la sua frattura è granosa e di colore più chiaro, la sua densità è =7,8 o 7,9. Scaldato a rosso esso può lavorarsi al martello ed al laminatoio alquanto meno facilmente che il ferro; esso conserva tuttavia la proprietà di rammollirsi, e di esser saldato sia con altro acciaio sia col ferro (2). Esso è più fusibile del ferro dolce, ma meno fusibile del ferraccio. Liquefatto pel calore e lasciato a lento raffreddamento

100	di acciaio duro	1,1	di carbonio
»	di acciaio fragile	2,0	»
»	di ferraccio bianco	4,0	»
»	di ferraccio grigio (*tacheté*)	5,0	»
»	di ferraccio nero	6,7	»

(1) Si loda ed a ragione come ottimo per questa operazione il ferro di Svezia proveniente dal minerale di Danemora che è un ossidulo di ferro contenente manganese.

(2) Nel lavorare l'acciaio alla fucina è necessario andar guardingo perchè l'aria non venga ad operarne la parziale decarburazione.

prende struttura cristallina. Si sottopone alla fusione l'acciaio, specialmente quello che si ottiene colla cementazione, affine di ottenerlo in uno stato di maggiore omogeneità; dopo la fusione esso si può fucinare e lavorare a piacimento, e gli oggetti che se ne fabbricano riescono omogenei nella loro massa. All'acciaio così preparato si dà il nome di *acciaio fuso*.

§. **738**. — L'acciaio possiede una singolare proprietà che lo rende prezioso sovra le altre sostanze metalliche che servono alle arti, quello di poter prendere gradi diversi di durezza, senza che si cangi la sua composizione, ed unicamente per mutazioni molecolari che avvengono nella sua massa. Se si scalda un pezzo di acciaio fino al calore rosso, poi si abbandona a lento raffreddamento, esso si mostra molle, cedevole alle azioni meccaniche, compressibile sotto il martello, e facile a lavorarsi colla lima, al tornio ecc. Se per l'incontro dopo averlo scaldato all'indicata temperatura lo si raffredda rapidamente, esso acquista una grandissima durezza, non può più lavorarsi alla lima, ed è capace di rigare il vetro; sotto i colpi del martello o resiste come corpo elastico, o si rompe.

Un filo d'acciaio avvolto a spirale che dopo essere portato a calore rosso siasi lasciato raffreddare lentamente, può senza difficoltà distendersi, nè più ritorna alla sua prima conformazione. Per l'incontro se dopo il riscaldamento tosto s'immerge nell'acqua fredda, poi si tenta di spiegarlo, lo si trova resistente all'azione della mano, e quando è spiegato, se si abbandona a sè, ritorna alla sua prima conformazione a modo di spirale. Nel primo caso esso è *molle*, nel secondo è *elastico*. A questa mutazione dell'acciaio, cagionata da rapido passaggio dal caldo al freddo, per cui esso si fa fragile, duro ed elastico, dassi il nome di *tempra*, e dicesi *temprare* l'acciaio l'indurirlo per mezzo dell'accennato alternarsi di elevata temperatura e di raffreddamento. La durezza che prende l'acciaio col mezzo della tempra non è sempre la medesima, e tanto è maggiore quanto più intenso è il raffreddamento. Può adunque l'operaio che lavora l'acciaio dargli la durezza che si conviene, col moderare a suo talento l'abbassamento di temperatura.

L'acciaio portato al massimo grado di durezza, può ricondursi a durezze minori purchè se ne elevi gradatamente la temperatura. Il riscaldamento opera qui una mutazione inversa a quella che si produce dal raffreddamento, e ne distrugge più o meno compiutamente

l'effetto. Così se un pezzo d'acciaio temprato si scalda a rosso, esso perde interamente la sua durezza e la sua elasticità, e se si scalda a gradi inferiori a quello che corrisponde al calore rosso, esso perde ancora delle proprietà che avea acquistate colla tempra, ma tanto meno quanto meno elevato è il grado di calore a cui esso si porta. Questa operazione per cui si distrugge col calore in tutto od in parte l'effetto della tempra dicesi *ricuocere l'acciaio*. È adunque in nostro potere ricondurre l'acciaio dal massimo suo grado d'elasticità e durezza, ed insieme di fragilità, a quella giusta misura di durezza e di elasticità, e di tenacità insieme, che si conviene agli strumenti d'acciaio che si destinano a diversi usi.

L'acciaio temprato al massimo grado di durezza e pulito, presenta, allorchè si ricuoce, un fenomeno singolare, che consiste nell'apparire la sua superficie diversamente colorata secondo la diversa temperatura a cui esso vien portato. Bianco alla temperatura ordinaria esso si tinge in *giallo di paglia* a +220°; in *giallo d'oro* a +240°; in *bruno* a +255°; in *porporino* a +265°; in *azzurro chiaro* a +285°; in *azzurro d'indaco* a +295°, ed in *azzurro scuro* a +315°. Ora poichè ad ogni colore corrisponde un grado particolare di durezza, elasticità e fragilità, così l'operaio nella costruzione degli strumenti d'acciaio si regola dalle apparenze succennate di colore, per dar loro le qualità più convenienti (1).

(1) Le indicazioni da noi addotte sono quelle che ha date Regnault nel suo *Corso elementare di Chimica*. Poniamo qui in nota altre indicazioni, analoghe alle precedenti, quali si trovano nel trattato di Schubarth *Handbuch der technischen Chemie*.

+221° Primo indizio di colore giallo; temperatura conveniente per le lancette.
232° Giallo pagliarino pallido; tempra dei migliori rasoi e degli strumenti chirurgici.
243° Giallo dorato; tempra dei rasoi ordinari, e dei comuni strumenti di chirurgia.
254° Bruno; tempra delle piccole forbici e pei bulini coi quali si lavora il ferro.
266° Macchie porporine; tempra delle accette, dei burini o scalpelli, dei ferri da pialla, dei coltelli da tasca.
278° Colore porporino; tempra dei coltelli da tavola e dei grossi scalpelli.
288° Azzurro chiaro; tempra delle lame da spada, delle molle per gli orologi, o delle molle in genere.

Le diverse colorazioni che abbiamo indicate sono dipendenti dalla formazione di un leggero strato d'ossido di ferro sulla superficie dell'acciaio, per cui si modifica il modo col quale esso riflette la luce; infatti il fregamento riconduce l'acciaio comunquemente colorato alla sua prima bianchezza.

Eguali colorazioni mostra pure il ferro allorquando si scalda gradatamente in contatto dell'aria; ma in questo i colori diversi non corrispondono alle temperature accennate per l'acciaio, nè si accompagnano dalle medesime mutazioni.

È tuttavia d'uopo avvertire che il ferro fucinato del commercio non essendo puro ferro, ma contenendo una più o meno sensibile proporzione di carbonio, si mostra sempre suscettibile d'essere indurito colla *tempra* e rammollito col *ricuocerlo.* Più manifestamente si mostra poi questa proprietà in quel ferro, il quale perchè ricco di carbonio, si approssima per la sua composizione all'acciaio, e chiamasi *ferro acciaioso* (*fer aciéreux* dei Francesi).

La parziale ossidazione dell'acciaio alla sua superficie ha (come già dicemmo pel ferro) una manifesta influenza sulla sua ossidabilità. Una lamina di acciaio si mostra meno ossidabile all'aria umida quando col ricuocerla in un tratto più o meno esteso, le si diede il colore azzurro. Una molla d'acciaio azzurra resiste meglio all'azione dell'acido nitrico che se fosse bianca. Non è adunque senza fondamento l'uso di lasciar tinta in azzurro una parte delle lame delle armi da taglio, quali sono le spade, le sciabole ecc., il loro colore è indizio della tempra che loro si diede, ed insieme la parziale ossidazione della loro superficie le difende dalla ruggine.

La proprietà di cui gode il ferro di combinarsi col carbonio quando con esso si scaldi ad elevata temperatura, fornisce all'artefice che lavora il ferro il modo di procurarsi pezzi lavorati che abbiano alla superficie la durezza dell'acciaio e conservino nel loro interno la natura del ferro. Ciò si ottiene con una specie di cementazione. Un pezzo di

+293° Azzurro schietto; tempra conveniente per le lame sottili da sega, e per tutti gli strumenti che richieggono una grande elasticità.

316° Azzurro scuro, quasi nero; tempra a cui corrisponde la maggior diminuzione della durezza e della fragilità dell'acciaio. Essa si adopera per le seghe (delle quali è mestieri si possano affilare i denti colla lima), e per alcune molle.

ferro lavorato e pulito si rinchiude in una cassetta di ferro, ed in essa si circonda di materie carbonose, specialmente provenienti da materie animali, quali sono il cuoio vecchio, la lana ecc., ovvero di fuligine, olio ecc. La cassetta munita del suo coperchio e lutata con argilla si scalda per qualche tempo a calore rosso: dopo del che essa si toglie dal fuoco, si apre, e se ne estrae il pezzo di ferro che tosto si tempra tuffandolo nell'acqua. La superficie del pezzo di ferro così lavorato è dura come l'acciaio temprato; essa si mostra ordinariamente marezzata di diversi colori, piacevoli all'occhio, e resiste assai bene all'ossidazione.

Questo modo di lavorare il ferro dicesi *temprare a pacchetto* (*tremper au paquet* dei Francesi). Alle sostanze carbonose succennate si può sostituire il prussiato di potassa, sale ricco di carbonio siccome vedremo a suo tempo.

Una parziale carburazione degli oggetti di ferro si può pur anche ottenere scaldandoli a calore rosso dopo averli involti entro limatura di ferraccio. Col pronto raffreddamento essi acquistano durezza come l'acciaio temprato.

L'analogia tra le mutazioni che si producono nell'acciaio per le vicende di temperatura e quelle che avvengono nel ferraccio è evidente; in ambidue questi prodotti dell'arte, il lento raffreddarsi della massa è cagione di cedevolezza e mollezza; il pronto raffreddamento cagiona durezza ed elasticità. Non è adunque irragionevole il credere che nell'acciaio come nel ferraccio, nel lento abbassarsi della temperatura, si separi dall'intera massa carbonio o carburo ricco di carbonio in piccole particelle, le quali trovinsi sparse in una massa di carburo di ferro, che per la sua povertà in carbonio si mostri dotato delle proprietà del ferro quasi puro: mentre che esso carbonio non si separa dal ferro quando il raffreddamento avviene rapidamente come accade nell'operazione della tempra; il qual modo di vedere troverebbe conferma nella maniera con cui si comportano l'acciaio temprato, e quello che non lo è, cogli acidi. Infatti l'acciaio temperato trattato con acido solforico o cloridrico debole vi si discioglie lasciando un piccol residuo di materia carbonosa, mentre l'acciaio non temprato disciolto nei medesimi acidi lascia un residuo di carburo di ferro analogo a quello che si trova nel ferraccio. Similmente si comporta l'acciaio coll'acido nitrico. Gli acidi cloridrico e solforico reagendo coll'acciaio generano idrogeno il quale, come quello che si svolge dal

ferraccio, ha esso pure un ingrato odore e nauseoso, e contiene i carburi d'idrogeno, siccome già abbiam detto parlando del ferraccio.

§. **739**. — Le cose dette intorno ai carburi di ferro basteranno per ora ; esse comprendono, per dir così, la storia chimica di queste combinazioni, e ci daranno a suo tempo la ragione di alcuni fatti che si presentano nella loro fabbricazione, della quale parleremo in altra occasione, in cui diremo altresì delle loro applicazioni.

Ferro e solfo. Solfuri di ferro.

§. **740**. — Il solfo ed il ferro si uniscono in molte e diverse proporzioni, onde nascono i solfuri seguenti :

1° Sottosolfuro	Fe^8S
2° Sottosolfuro	Fe^2S
3° Monosolfuro o protosolfuro	$Fe\,S$
4° Sesquisolfuro	Fe^2S^3
5° Bisolfuro	$Fe\,S^2$
6° Pirite magnetica	Fe^7S^8
7° Persolfuro	$Fe\,S^3$

Di questi composti i due primi e l'ultimo non hanno importanza per noi e basterà il dirne poche parole. Il primo si ottiene riducendo col mezzo dell'idrogeno un solfato basico di sesquiossido di ferro ; il secondo riducendo ancora col mezzo dell'idrogeno il solfato di protossido di ferro anidro. Ambidue trattati con un acido (solforico) allungato sviluppano idrogeno ed acido solfidrico. L'ultimo dei solfuri di ferro (FeS^3) si ottiene quando in una soluzione di ferrato di potassa (KO,FeO^3) si fa passare una corrente d'acido solfidrico ; non appena formato esso si combina col solfuro di potassio contemporaneamente prodotto, da cui non può venir separato senza decomporsi.

Monosolfuro o protosolfuro di ferro.
FeS=550.

§. **741**.—Il ferro portato all'incandescenza non appena vien tocco dal solfo contrae combinazione con esso, e si converte in monosolfuro. La reazione è per lo più accompagnata da fenomeni di combustione; per ciò è mestieri che il ferro sia dapprima scaldato a calore rosso. L'esperienza riesce assai bene quando si fa arroventare limatura di ferro, e sovr'essa si gettano pezzi di solfo; ad ogni addizione di questo, scorgesi la limatura farsi rossa di fuoco. Prendasi un filo di ferro (una corda da gravicembalo) si avvolga sopra se stessa a modo di lunga spirale, ad uno dei suoi estremi si ponga un pezzo di potassio, poi per questo estremo stesso lo s'introduca in un matracciuolo in cui si scaldi solfo talchè si converta in vapore; ben tosto il potassio si unirà al solfo facendosi incandescente; la temperatura elevata che si produce nella solforazione del potassio comunicata al ferro lo farà rovente in un punto, da cui comincerà la combinazione del ferro col solfo, la quale avrà luogo con fenomeni di viva combustione, e durerà fintanto che tutto il ferro sarà convertito in solfuro, che a misura che si formerà, cadrà in forma di gocce in fondo del vaso in cui si opera.

Per ottenere monosolfuro di ferro si scalda fortemente in un crogiuolo chiuso un miscuglio di torniatura di ferro e solfo, e si continua il riscaldamento finchè tutto l'eccedente solfo sia discacciato; tolto il crogiuolo dal fuoco, e raffreddato, vi si troveranno i pezzi di ferro coperti di solfuro, che se ne distaccherà quando si venga a piegarli o percuoterli col pestello in un mortaio. Il ferro non ancora solforato, residuo di questa operazione, serve per preparare nuovo solfuro di ferro procedendo nella stessa guisa. Operando nel modo suddetto è mestieri evitare una troppo alta temperatura, come eziandio un troppo debole riscaldamento. Nel primo caso la massa si fonde, ed il prodotto contiene ferro e solfuro ad un tempo: nel secondo si ottiene un solfuro contenente un eccesso di solfo. Il protosolfuro di ferro è nero; la sua frattura ha colore volgente al giallo; triturato fornisce una polvere nero-giallognola, che è attratta dalla calamita; è insolu-

bile nell'acqua ed inodoro: la sua composizione in 100 risulta da

Ferro	63,64
Solfo	36,36
	100,00

Dalla quale si deduce che in esso 1 eq. di ferro =350, è combinato con 1 eq. di solfo =200. Onde la sua formola FeS.

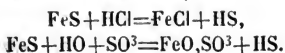
Il monosolfuro di ferro si può ottenere per via umida decomponendo col mezzo di un monosolfuro alcalino (di sodio o di potassio), o col solfidrato di ammoniaca, un sale neutro a base di protossido di ferro (protocloruro, solfato di protossido ecc.): in tal caso esso si ottiene allo stato d'idrato sotto forma di un precipitato nero sensibilmente solubile in un'eccedenza di precipitante, e negli alcali caustici, ma insolubile nell'acqua.

È parimente allo stato d'idrato il monosolfuro di ferro che si prepara nel modo seguente. Si fa un miscuglio di 60 parti di limatura di ferro, e 40 parti di solfo in polvere sottile, e si bagna con una quantità d'acqua bastevole per farne una pasta consistente. Poi si abbandona il miscuglio a sè: ben presto si scorgono manifesti segni di reazione, in quanto che il miscuglio si scalda spontaneamente, talchè una parte dell'acqua se ne estrica allo stato di vapore. Cessata la reazione il ferro trovasi convertito, almeno in gran parte in solfuro. Lemery osservò che il miscuglio suddescritto spande nella notte insieme al vapore acquoso un vapore combustibile (solfo) che spontaneamente si accende, e credette che la reazione che ha luogo tra il ferro, l'acqua e lo solfo si operasse nei vulcani; onde il miscuglio venne dette *vulcano di Lemery* (1).

§. **741** *bis*. — Il monosolfuro di ferro ottenuto per via secca può conservarsi per tempo indefinito senza alterazione, purchè non venga in contatto dell'aria umida (l'aria secca non lo altera). Tocco contemporaneamente dall'acqua e dall'ossigeno lentamente si ossida e si converte in solfato di protossido. Più rapidamente si ossida il solfuro idratato ottenuto nei due modi sopraccennati.

(1) Se l'operazione si fa in vaso chiuso si generano ad un tempo solfuro di ferro e solfato di protossido di ferro. V'ha assorbimento dell'ossigeno dell'aria contenuta nel vaso.

Trattato il monosolfuro di ferro con acido cloridrico o con acido solforico allungato con acqua, vi si discioglie facilmente anche a freddo, con isvolgimento d'acido solfidrico

$$FeS+HCl=FeCl+HS,$$
$$FeS+HO+SO^3=FeO,SO^3+HS.$$

Il monosolfuro di ferro è assai fusibile; se si scalda a calore rosso-bianco una lastra di ferro, e sovr'essa si applica un pezzo di solfo, immediatamente si genera al punto di contatto dei due corpi un foro, perciocchè il solfuro di ferro generato si strugge non appena è formato, e si distacca dal ferro circostante (1).

La fusibilità del solfuro di ferro, ci rende ragione della profonda alterazione e dei guasti che soffrono le graticole dei forni e le caldaie di ferro quando pel riscaldamento si consumano combustibili molto solforati.

La presenza del solfuro di ferro è cosa non infrequente nel ferro fucinato, il quale in tal caso trattato con acido cloridrico tramanda odore d'acido solfidrico. Il ferro anche d'ottima qualità fucinato con combustibili solforati, si unisce a più o meno grande proporzione di solfo; esso si guasta per questo fatto e diventa inservibile al maggior numero degli usi suoi; infatti il ferro contenente anche piccola proporzione di solfo non può lavorarsi a caldo, e non si presta alla *bollitura* (*soudage*); causa appunto la fusibilità del solfuro di ferro.

Il monosolfuro di ferro si trova, ma raramente in natura. Talvolta esso si rinviene nelle miniere di carbon-fossile, e può essere cagione di gravi casi; esso infatti trovandosi in contatto coll'aria umida, si ossida con tale elevazione di temperatura che può determinare l'accensione del carbon-fossile che gli si trova vicino.

Trovasi pure il monosolfuro di ferro misto con altri solfuri di questo metallo stesso, o con solfuro di rame.

---

(1) Taluno consigliò di trarre partito di questo modo d'operare del solfo per praticare fori nelle lastre di ferro: convien dire che questo mezzo chimico è di assai minor valore che i molti ed efficacissimi mezzi meccanici dei quali l'arte può disporre. La necessità di portare la lastra a calore rosso-bianco, la difficoltà di ottenere un foro regolare, e l'incomodo che l'operatore prova dai vapori di solfo che si svolgono inevitabilmente durante l'operazione, sono motivi sufficienti perchè non si ricorra a questa maniera di lavoro.

Bisolfuro di ferro $FeS^2 = 750$.

§. 742. — È questo solfuro frequentissimo nel regno minerale, ed è conosciuto sotto il nome di *pirite marziale* o *pirite di ferro*. Esso si trova tanto nei terreni di antica formazione quanto nei depositi più recenti. È sostanza dotata di splendore metallico, di colore giallo-dorato (1), talvolta bruno; di durezza maggiore di quella dell' acciaio, sicchè scintilla sotto il cozzo dell'acciarino come fa la pietra focaia; il suo peso specifico varia tra 4,6 e 5. Scaldato a temperatura elevata in un tubo di vetro fornisce solfo che si sublima; alla fiamma del cannello si accende e tramanda acido solforoso.

La natura ci offre due varietà di questo solfuro. La prima detta propriamente *pirite* o *marcassite*, si presenta cristallizzata in cubi lisci o striati, in ottaedri od in dodecaedri ecc.; essa è di colore giallo-dorato; resiste al contatto dell'aria per lungo tempo continuato senza decomporsi. La seconda detta particolarmente *sperkise*, *ferro solforato bianco*, o *pirite bianca*, cristallizza più comunemente in prismi romboidali, od in ottaedri a base rettangolare o romboidale, è di colore giallo livido o verdastro, si decompone facilmente all'aria, si ossida e si sfiorisce. Tanto l'una quanto l'altra varietà di bisolfuro di ferro si presentano in masse ora stallattitiche o concrezionate, ora fibrose raggiate, ora compatte a frattura concoidea od irregolare; talvolta esse prendono la forma di conchiglie occupando il posto che queste lasciarono distruggendosi ecc.

La composizione del bisolfuro di ferro risulta in 100 parti da

Ferro	46,67
Solfo	53,33
	100,00

(1) È questo colore la cagione per cui molti cercatori d'oro si rallegrano talvolta d'aver trovato potenti massi di questo metallo, e nutrono così per qualche tempo una dolce illusione, la quale scompare quando il preteso tesoro si sottopone all'analisi. È vero tuttavia che alcune piriti sono aurifere, ed anche argentifere.

dalla quale si deduce la formola FeS^2 indicante la combinazione di 1 eq. di ferro =350 con 2 eq. di solfo =400 (1).

Si può artificialmente ottenere il bisolfuro di ferro, mescendo monosolfuro (v. §. 741) ridotto in polvere, colla metà del suo peso di solfo, introducendo il miscuglio in un crogiuolo e scaldando questo a temperatura che non ecceda il calore rosso. Con questo mezzo il monosolfuro si combina con una quantità di solfo eguale a quella che esso già contiene, e si cangia in bisolfuro, mentre il solfo eccedente viene discacciato. Il bisolfuro in tal maniera prodotto è una polvere voluminosa d'aspetto metallico e di colore giallo.

§. 743.—Il bisolfuro di ferro non è attratto dalla calamita; trattato con acido solforico allungato o con acido cloridrico, non vi si discioglie, e non genera acido solfidrico. L'acido nitrico lo intacca fortemente, soprattutto a caldo, ne ossida il ferro ed il solfo generando solfato di sesquiossido di ferro ed acido solforico:

$$2FeS^2+15O=Fe^2O^3,3SO^3+SO^3.$$

La prima azione dell'acido nitrico ha tuttavia per effetto l'isolamento di una parte del solfo, la quale non si ossida che lentamente, e per lungo tempo dimora galleggiante nell'acido nitrico. L'acqua regia intacca essa pure prontamente questo solfuro convertendolo in solfato di sesquiossido di ferro ed acido solforico.

Scaldato in contatto dell'aria il bisolfuro di ferro si accende, brucia pel solfo che si evapora e si converte in acido solforoso; il ferro a sua volta si ossida e si converte in sesquiossido di ferro anidro rosso. Quando per l'incontro si scalda il bisolfuro medesimo entro apparecchi distillatori, una parte del solfo se ne discaccia ($^3/_7$) talchè esso si converte in un altro solfuro, di cui parleremo tra poco, e che dicesi *pirite magnetica* (2). Questi modi di comportarsi del bisolfuro di ferro ci danno ragione dell'impiego che si fa di questo naturale prodotto nella fabbricazione dell'acido solforico, e nella preparazione del solfo.

Dicemmo che la pirite bianca, abbandonata all'aria, spontaneamente

(1) La pirite, detta *marcassite*, contiene tracce di solfuro d'arsenico; nella *sperkise* trovò Berzelius tracce di manganese.

(2) Secondo alcuni il bisolfuro di ferro può perdere $^1/_2$ del suo solfo e convertirsi in monosolfuro.

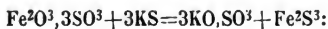
si ossida convertendosi in solfato di protossido di ferro. La sua composizione ci fa conoscere che essa deve contemporaneamente generare acido solforico libero, perciocchè 2 sono gli eq. di solfo che vi sono combinati con 1 solo eq. di ferro $FeS^2+O^7=FeO,SO^3+SO^3$. Tale spontanea ossidazione non si effettua nella marcassite o pirite propriamente detta; ma può agevolarsi sottoponendo questa ad una leggera torrefazione: questa determina la combustione di una piccola parte del solfo, talchè la pirite disgregata ed in parte desolforata trovasi disposta ad ossidarsi e convertirsi in solfato. Si comprende da ciò: 1° come il bisolfuro di ferro venga in molte officine destinato alla fabbricazione del vetriolo verde; 2° come la pirite di ferro ossidandosi in presenza di schisti argillosi (ricchi d'allumina) generi ad un tempo solfato di protossido di ferro, e solfato d'allumina, e come in tal guisa si tragga utile partito delle piriti di ferro nella fabbricazione dell'allume, siccome diremo a suo tempo.

SESQUISOLFURO DI FERRO $Fe^2S^3=1300$.

§. **744.** — È questo il solfuro di ferro che corrisponde per la sua composizione al sesquiossido, in cui perciò 2 eq. di ferro stanno combinati con 3 eq. di solfo, e che si compone in 100 parti da

Ferro	53,84
Solfo	46,16
	100,00

Si può produrre artificialmente versando una soluzione di solfato di sesquiossido di ferro entro soluzione di un monosolfuro alcalino, per cagion d'esempio, di potassio:

$$Fe^2O^3,3SO^3+3KS=3KO,SO^3+Fe^2S^3:$$

è mestieri versare la soluzione salina in quella di solfuro alcalino perchè si generi il sesquisolfuro: operando inversamente si otterrebbe precipitato di monosolfuro, e di solfo isolato. Egualmente si

forma questo solfuro stesso allorchè si fa reagire acido solfidrico gasoso e secco sopra sesquiossido di ferro scaldato appena a +100°. Nel regno minerale trovasi il sesquisolfuro di ferro in combinazione col solfuro di rame in alcune piriti ramose. Ossidandosi in contatto dell'aria si converte in solfato di sesquiossido di ferro.

Pirite magnetica Fe^7S^8=4050.

§. 745. — Il ferro ha grande tendenza a generare questo solfuro allorchè si tenta di combinarlo direttamente col solfo per via secca. Se si scalda a rosso bianco una barra di ferro, e si strofina con un pezzo di solfo, tenendola sopra un vaso pieno d'acqua, si forma un solfuro di ferro il quale, fattosi liquido, cola insieme al solfo strutto nel sottoposto vaso. Egualmente si forma il medesimo solfuro quando fatto rovente uno degli estremi di una barra di ferro, si tuffa entro un crogiuolo contenente solfo: il solfuro che si forma sulla superficie del ferro si strugge e cola in fondo del crogiuolo, d'onde si ricava separandolo dal solfo dopo il raffreddamento. Questo solfuro si compone in 100 parti da

Ferro	60,49
Solfo	39,51
	100,00

La qual composizione corrisponde a quella d'un composto risultante da 7 eq. di ferro e da 8 eq. di solfo, la cui formola è perciò Fe^7S^8. Cotesto solfuro quando reagisce con l'acido solforico allungato con acqua o coll'acido cloridrico fornisce acido solfidrico, ma insieme da un residuo di solfo; il che lo fa distinguere dal monosolfuro il quale si discioglie negli acidi predetti senza che se ne ponga solfo in libertà.

Si trova in natura questo solfuro, che i mineralogi designano coi nomi di *Leberkise*, di *pirite magnetica*, o *pirite epatica*. È sostanza d'aspetto metallico, di colore bruno, magnetica; cristallizza in prismi esagonali; ha densità =4,62. Trattata con acido solforico o cloridrico, fornisce acido solfidrico e solfo.

Il solfuro di ferro magnetico può considerarsi come un composto di monosolfuro e di bisolfuro secondo l'eguaglianza

$$Fe^7S^8=6FeS+FeS^2,$$

ovvero come risultante dalla combinazione di monosolfuro con sesquisolfuro giusta quest'altra eguaglianza

$$Fe^7S^8=5FeS+Fe^2S^3$$ (1).

Ferro e cloro.

§. **746.** — Il ferro si può unire in due proporzioni col cloro: ne risultano due cloruri, dei quali uno corrisponde nella sua composizione al protossido, l'altro al sesquiossido, e sono il protocloruro ed il sesquicloruro.

Protocloruro di ferro $FeCl=793$.

§. **747.** — Il ferro metallico, scaldato in un tubo di porcellana in cui si fa passare una corrente di gas acido cloridrico secco, si converte in protocloruro di ferro il quale cristallizza in piccoli cubi: la reazione è accompagnata da sprigionamento di gas idrogeno. La formola che esprime questa reazione è semplicissima

$$Fe+HCl=FeCl+H.$$

essa fa conoscere che per convertire in protocloruro 1 eq. di ferro $=350$, si richiede 1 eq. d'acido cloridrico $=455,5$, e che ne risulta 1 eq. d'idrogeno $=12,5$ che si pone in libertà, ed 1 eq. di protoclo-

(1) Pare probabile che questa non sia la sola pirite magnetica, ma che altre se ne rinvengano di composizione alquanto diversa. Così Stromeyer accenna ad una pirite la cui composizione si esprime dalla formola Fe^3S^4 ossia Fe^6S^8, diversa perciò dalla comune per 1 eq. di ferro in meno.

ruro =793, composto da 1 eq. di ferro =350 ed 1 eq. di cloro =443, e composto in 100 parti da

Ferro	44;14
Cloro	55,86
	100,00

Per via umida si genera protocloruro di ferro allorchè si fa reagire acido cloridrico con ferro metallico. La reazione è qui pure accompagnata da sprigionamento d'idrogeno ; il protocloruro rimane sciolto nell'acqua.

§. **748.** — Il protocloruro di ferro è assai solubile nell'acqua; è pure solubile nell'alcool. Ha sapore aspro astringente, analogo a quello dell'inchiostro; la sua soluzione ha colore verde-chiaro, ed evaporata e portata perciò a conveniente grado di concentrazione fornisce cristalli colorati essi pure in verde-chiaro, d'idrato di protocloruro, la cui composizione in 100 parti risulta da

Protocloruro di ferro	63,80
Acqua	36,20
	100,00

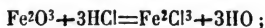
la cui formola è perciò FeCl,4HO, ed esprime un composto di 1 eq. di protocloruro e 4 eq. d'acqua.

Il protocloruro di ferro sciolto nell'acqua, assorbe facilmente ossigeno, s'intorbida e fornisce un precipitato di colore bruno ranciato quale è quello della ruggine, il quale è una combinazione di sesquiossido di ferro con sesquicloruro di ferro. Quando pertanto vogliasi preservare il protocloruro dall'alterazione summenzionata sarà mestieri conservarlo in vasi chiusi.

La soluzione di protocloruro di ferro decomposta col mezzo di una base alcalina (potassa, soda, calce ecc.), fornisce cloruro (di potassio o sodio o calcio) solubile, e protossido di ferro che si precipita. In ciò il protocloruro di ferro si comporta come un sale a base di protossido. Perciò i tintori lo impiegano come corpo riducente dell'indaco, allo stesso modo che il solfato di protossido. Essi se ne servono altresì per la produzione di alcuni colori di ruggine ecc.

Sesquicloruro di ferro $Fe^2Cl^3=2029$.

§. 749. — Si ottiene facilmente questo composto disciogliendo sesquiossido di ferro entro acido cloridrico: la reazione si esprime dalla formola seguente:

$$Fe^2O^3+3HCl=Fe^2Cl^3+3HO\,;$$

esso rappresenta perciò il sesquiossido di ferro in cui all'ossigeno si sostituì un pari numero di equivalenti di cloro.

Si conseguisce direttamente questo cloruro facendo reagire ferro metallico con cloro gasoso secco. Si tuffi entro un cilindro di vetro pieno di gas cloro secco e puro una spirale di filo di ferro scaldata ad uno dei suoi estremi a roventezza; si vedrà tosto combinarsi il ferro col cloro, conservarsi il ferro allo stato d'incandescenza, e rapidamente consumarsi in tutta la sua lunghezza con produzione di luce e calore. Il cilindro si riempirà di un vapore giallo che si condenserà sulla sua interna superficie, e sarà il sesquicloruro di ferro anidro.

Ordinariamente si prepara il sesquicloruro di ferro disciogliendo ferro metallico in un'eccedenza d'acido cloridrico, ed abbandonandolo all'aria affinchè assorba ossigeno. A misura che procede questo assorbimento (da cui si formerebbe il composto che abbiamo accennato di sesquiossido e di sesquicloruro) l'acido cloridrico reagisce sul sesquiossido e lo converte in sesquicloruro.

Un altro metodo per preparare il sesquicloruro di ferro consiste nel disciogliere ferro entro un'eccedenza d'acido cloridrico; la dissoluzione essendo compiuta si porta il liquido alla bollizione e vi si aggiunge a poco a poco acido nitrico, finchè più non si sviluppino vapori nitrosi per nuova addizione di quest'acido. Perchè la cosa riesca a perfetto risultamento è necessario che la quantità d'acido cloridrico che si trova in eccedenza nel liquido sia $^1/_2$ di quella che si è impiegata a disciogliere il ferro e convertirlo in protocloruro, perciocchè l'acido nitrico potrà porne in libertà tanto cloro che basti a portare tutto il ferro allo stato di sesquicloruro. Perciò si potrà

prendere un peso determinato di ferro, farlo reagire con acido cloridrico finchè si sia convertito in protocloruro, tenendo conto del volume o del peso dell'acido impiegato, poi prendere un altro volume o peso del medesimo acido che sia la metà di quello che già si dovette consumare, ed aggiungerlo alla soluzione, colla quale quindi si procede col mezzo dell'acido nitrico a convertire il ferro in sesquicloruro. È d'uopo altresì non eccedere nell'acido nitrico. Egli è a questo prodotto così ottenuto, non sempre colle precauzioni indicate, che si dà il nome di *nitromuriato di ferro* o *peridroclorato di ferro*.

Finalmente, quando si abbia in pronto sesquiossido di ferro naturale (ematite), si potrà ottenere sesquicloruro di ferro, disciogliendolo entro proporzione conveniente d'acido cloridrico. Si abbandona il liquido al riposo; la parte liquida di esso si decanta e si evapora a consistenza di sciroppo denso che si pone in luogo fresco, per esempio in una cantina, coperto con una lastra di vetro per difenderlo dai corpi stranieri: dopo alcuni giorni il sale comincia a formare cristalli, e la cristallizzazione si continua finchè tutto il liquido sia rappreso in massa. Rotta questa se ne fa colare l'acqua madre: il sale deve tosto introdursi in recipiente ben chiuso.

§. **750.** — Il sesquicloruro di ferro ha sapore sommamente astringente, colore rosso-giallo; è grandemente solubile nell'acqua, e deliquescente; è solubile altresì nell'alcool e nell'etere solforico; le sue soluzioni sono gialle, ed hanno reazione acida sulla carta di tornasole. Scaldato fino a calore rosso in vasi chiusi questo sale perde acido cloridrico, alquanto sesquicloruro di ferro anidro, e si converte in sottocloruro di ferro (combinazione di sesquiossido e sesquicloruro); la qual mutazione è dovuta a ciò che una parte del sesquicloruro reagisce con l'acqua onde risultano acido cloridrico e sesquiossido.

Il sesquicloruro di ferro è capace di combinarsi col sesquiossido di ferro. Una soluzione di sesquicloruro, posta a contatto con sesquiossido di ferro idratato, precipitato di recente, lo discioglie, formando un liquido rosso-scuro, che quando è concentrato apparisce opaco; esso non s'intorbida nè per la bollizione, nè per addizione d'acqua, ma basta aggiungervi qualche goccia d'acido cloridrico perchè vi si formi un precipitato: questo sale basico perde la sua solubilità per l'essiccazione. La sua composizione non è ancora ben determinata.

Il sesquicloruro di ferro sciolto nell'alcool o nell'etere, esposto

quindi alla luce solare si altera e si converte in parte in protocloruro, per una riduzione operata dagli elementi dell'alcool o dell'etere.

Si compone il sesquicloruro di ferro in 100 da

Ferro	34,50
Cloro	65,50
	100,00

Il sesquicloruro di ferro ha applicazioni nell'arte tintoria, specialmente nel tingere la seta; meno bene esso si presta al tingere la lana, la quale per esso si fa ruvida ed aspra.

Si combina il sesquicloruro di ferro col cloruro di potassio, col cloridrato d'ammoniaca, formando cloruri doppi.

Ferro e Bromo. Ferro e iodio.

§. **751.** — Il bromo ed il iodio hanno grande tendenza a combinarsi col ferro: facendo reagire bromo o iodio col ferro in contatto dell'acqua, si ottengono il protobromuro ed il protoioduro di ferro. Il vapore di bromo reagendo sul ferro metallico genera sesquibromuro di ferro; quello del iodio, sesquioduro. Il protobromuro ed il protoioduro di ferro sono grandemente proclivi ad ossidarsi ed a guastarsi in contatto dell'aria.

Ferro e Cianogeno.

§. **752.** — Già abbiamo tenuto discorso nella prima parte di questo Manuale (§. 143) del cianogeno (C^2Az), corpo composto di 2 eq. di carbonio ed 1 eq. d'azoto, il quale ha la proprietà di comportarsi coll'idrogeno, coll'ossigeno, coi metalli ecc., come se fosse un corpo semplice, generando l'acido cianidrico, gli acidi cianico, fulminico ecc., ed i diversi cianuri metallici dei quali si conosce non piccol numero. Già abbiamo studiato di proposito uno dei cianuri metallici, quello di potassio (KCy) (§. 409), ed abbiamo esposto ciò che riguarda le sue proprietà e la sua preparazione. Ci tocca ora di fare uno studio

speciale dei composti che si formano dal cianogeno unito col ferro, e di molti composti che derivano dai cianuri di ferro, tutti importanti non meno dal lato scientifico, che dal lato delle loro applicazioni industriali.

Tre sono i composti che il cianogeno forma col ferro, e corrispondono nella loro composizione a tre ossidi di ferro, cioè al protossido, al sesquiossido ed all'ossido magnetico.

Protocianuro di ferro FeCy (1) =675.

§. 753. — Se in una soluzione di un sale a base di protossido di ferro si versa soluzione di puro cianuro di potassio (§. 143), si consegue un precipitato di colore ranciato, di protocianuro di ferro. Supponendo che si adoperi il protocloruro di ferro, la reazione viene espressa dalla seguente equazione:

$$KCy+FeCl=KCl+FeCy,$$

onde si comprende che il potassio rimane in soluzione allo stato di cloruro, mentre il ferro si unisce ad una quantità di cianogeno che corrisponde, equivalente ad equivalente, alla quantità di cloro con cui esso era combinato.

A preparare il protocianuro di ferro ricorrono tuttavia i chimici ad un altro spediente. Essi decompongono per mezzo del calore un cianuro doppio, quello che risulta dal cianuro di ferro combinato col cianidrato d'ammoniaca, la cui composizione si esprime dalla formola

$$2(AzH^3,HCy),FeCy.$$

Già dicemmo altra volta che il cianidrato d'ammoniaca è un corpo volatile. Scaldando pertanto il composto sopraccennato in una stortina, si otterrà sublimato il cianidrato d'ammoniaca, e come residuo il protocianuro di ferro.

Tuttochè allo stato d'isolamento il protocianuro di ferro non abbia utilità di sorta per le arti giova tuttavia il conoscerne la composizione. In esso 1 eq. di ferro =350 sta combinato con 1 eq. di ciano-

(1) Per maggiore brevità di formole indicheremo sempre il cianogeno (C^2Az) col simbolo Cy=325.

geno =325. Onde si deduce la sua composizione in 100

Ferro	51,85
Cianogeno	48,15
	100,00

la sua formola FeCy, ed il suo equivalente =675.

Allorquando si cerca di preparare protocianuro di ferro precipitando la soluzione di un sale a base di protossido di ferro col mezzo del cianuro di potassio, si osserva che per poco si adoperi in eccedenza questo reagente, il precipitato si ridiscioglie. La cagione di questo fatto sta nel combinarsi il protocianuro di ferro col cianuro di potassio, e nel risultare dalla loro unione un sale solubile di cui parleremo tra poco, e che è il prussiato di potassa o ferrocianuro di potassio.

Sesquicianuro di ferro Fe^2Cy^3=1675.

§. **754.** — Questo cianuro è ancora poco conosciuto allo stato di isolamento; è cosa tuttavia riconosciuta dai chimici, che esso ha una composizione esattamente corrispondente a quella del sesquiossido, Fe^2O^3, in cui ai 3 eq. d'ossigeno si sostituiscono 3 eq. di cianogeno: onde la sua formola è Fe^2Cy^3.

Cianuro di ferro magnetico.
Fe^3Cy^4=FeCy,Fe^2Cy^3=2350.

§. **755.** — Meglio conosciuto è questo cianuro, il quale corrisponde nella sua composizione all'ossido di ferro magnetico; esso si produce quando si fa pervenire una corrente di gas cloro in una soluzione di prussiato di potassa (ferrocianuro di potassio). La reazione è assai complicata, ed i prodotti non ne furono ancora bene esami-

nati: tuttavia è dimostrato che mentre il cloro reagisce sul sale menzionato, si forma un precipitato verde sporco, il quale lavato con acido cloridrico bollente, quindi lavato con acqua e seccato nel vuoto, si mostra come una polvere verde, insipida ed inodora, insolubile nell'acqua, che esposta alla luce perde cianogeno e si colora in azzurro. Questo cianuro contiene acqua in combinazione, onde la sua formola vera è $FeCy,Fe^2Cy^3+3HO$.

Questo composto non ha per dir vero applicazione utile alle arti; esso è importante a conoscersi tuttavia, siccome quello che ci mostra un esempio di combinazione del protocianuro col sesquicianuro, di un cianuro salino, in cui il sesquicianuro fa le parti d'acido, il protocianuro quelle di base, come nell'ossido magnetico di ferro il sesquiossido si comporta come un acido verso il protossido.

Cianuri di ferro e Cianuri dei metalli alcalini.

§. **756.** — I cianuri di ferro ($FeCy$ e Fe^2Cy^3) hanno la proprietà di combinarsi con altri cianuri metallici, e generare composti d'indole speciale intorno ai quali la scienza chimica molto si adoperò, e dei quali inoltre molto si avvantaggiarono le arti. Ci gioverà prendere le mosse dal cianuro doppio che risulta dalla combinazione del protocianuro di ferro col cianuro di potassio, essendo esso il punto di partenza da cui tutti gli altri si possono produrre.

Cianuro doppio di ferro e Potassio.
Ferrocianuro di potassio o Prussiato di potassa.
$2KCy,FeCy=1489$.

§. **757.** — Già abbiamo detto che quando si precipita una soluzione di protocloruro di ferro ($FeCl$) con cianuro di potassio (KCy) si ottiene tosto un precipitato giallo ranciato, il quale per un'eccedenza di precipitante si ridiscioglie compiutamente: se la propor-

zione di cianuro di potassio impiegata è esattamente quella che si richiede per la ridissoluzione del precipitato suddetto, e se dopo la ridissoluzione si evapora il liquido, si ottiene cristallizzata una massa salina la quale è un miscuglio di cloruro di potassio e di doppio cianuro di ferro e di potassio.

In questa reazione per 1 eq. di protocloruro di ferro si richieggono 3 eq. di cianuro di potassio, dei quali uno si decompone cedendo il cianogeno al ferro del protocloruro, generando protocianuro di ferro e convertendosi in cloruro di potassio; gli altri due si uniscono al cianuro di ferro e producono il doppio cianuro

$$FeCl+3KCy=KCl+2KCy,FeCy.$$

La disposizione del cianuro di potassio a convertirsi in cianuro doppio di potassio e di ferro è veramente grandissima. Si pongano in contatto protossido di ferro precipitato di recente e ciannro di potassio; immediatamente si discioglierà il protossido, ed il liquido si troverà contenere cianuro doppio di ferro e potassio. La produzione del doppio cianuro è accompagnata da conversione di una parte di cianuro di potassio in potassa (KO): perchè la reazione sia compiuta si richieggono 3 eq. di cianuro di potassio, ed 1 eq. di protossido di ferro, con che si ha formazione di 1 eq. di cianuro doppio, e di 1 eq. di potassa

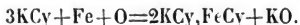
$$3KCy+FeO=2KCy,FeCy+KO.$$

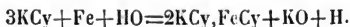
Un fatto analogo al precedente si avvera quando si trovano in reazione il cianuro di potassio (KCy) ed il monosolfuro di ferro (FeS). Qui pure 3 eq. di cianuro di potassio disciolgono 1 eq. di solfuro di ferro, onde risultano 1 eq. di monosolfuro di potassio, ed 1 eq. di cianuro doppio

$$3KCy+FeS=2KCy,FeCy+KS.$$

Una simile reazione si manifesta ogni qualvolta il cianuro di potassio si trova a contatto del ferro metallico; se l'aria può affluire al miscuglio e somministrargli ossigeno, la produzione del doppio cianuro procede con grandissima rapidità; si ossida tanto di potassio che basta perchè il cianogeno che gli era combinato converta in cianuro il ferro e generi tanto cianuro di ferro che possa essere disciolto entrando in combinazione col cianuro di potassio superstite; 1 eq.

di ferro, 1 eq. d'ossigeno e 3 eq. di cianuro di potassio si richieggono perchè pieno riesca il risultamento di questa reazione. Il prodotto è 1 eq. di cianuro doppio ed 1 eq. di potassa

$$3KCy+Fe+O=2KCy,FeCy+KO.$$

Finalmente, se facciasi bollire in vaso chiuso una soluzione alquanto concentrata di puro cianuro di potassio con ferro metallico, si otterrà formazione del doppio cianuro più volte menzionato, produzione di potassa caustica, dissoluzione del ferro, e svolgimento d'idrogeno, il quale ultimo proviene da decomposizione dell'acqua, il cui ossigeno va ad ossidare il potassio, mentre il cianogeno che gli era unito si porta sul ferro e produce il cianuro necessario alla generazione del doppio cianuro :

$$3KCy+Fe+HO=2KCy,FeCy+KO+H.$$

Un'eguale reazione avrà pur luogo col ferraccio ossia col carburo di ferro (Fe^4C).

Le reazioni delle quali abbiamo finora tenuto discorso, frutto di diligenti ricerche dell'illustre chimico tedesco G. Liebig, mentre sono del massimo valore come fatti relativi alla storia chimica dei cianuri, sono poi interessanti quant'altre mai pel chimico manifattore ; e veramente esse dichiarano molti fenomeni che si presentano nella fabbricazione del cianuro doppio di cui discorriamo, la quale fabbricazione, di cui descriveremo i particolari a tempo opportuno, sarebbe senza la conoscenza dei fatti summenzionati oscura ed incompresa.

§. **758.** — Il cianuro doppio di ferro e potassio è solubile assai nell'acqua, la quale a temperatura di $+20°$ ne scioglie $^1/_8$ del suo peso: è insolubile nell'alcool. I suoi cristalli sono di colore giallo citrino, analogo a quello della cera, trasparenti; la loro forma più frequente è quella di tavole quadrate, che accennano all'ottaedro a base quadrata: hanno sapore dolce amarognolo; esposti all'aria calda sfioriscono, e forniscono una polvere quasi incolora.

La composizione del doppio cianuro privo d'acqua di cristallizzazione corrispondente alla formola soprallegata, è la seguente:

Cianuro di potassio	70,69
Protocianuro di ferro , . . .	29,31
	100,00

I cristalli contengono 3 eq. d'acqua di cristallizzazione, onde la loro formola 2KCy,FeCy+3HO, a cui corrisponde la seguente composizione in 100:

Cianuro doppio	87,26
Acqua	12,74
	100,00

Il cianuro doppio di ferro e potassio non è considerato sotto il medesimo aspetto da tutti i chimici. Gli uni lo ritengono come un doppio cianuro, di potassio cioè e di ferro; con questo modo divedere si accorda la formola da noi adottata. Altri suppongono che unito al potassio si trovi in questo doppio cianuro, un gruppo molecolare che risulti da 3 eq. di cianogeno ed 1 eq. di ferro, gruppo a cui essi danno il nome di *ferrocianogeno* onde il sale in questione sarebbe un ferrocianuro di potassio, e la sua formola diventerebbe K^2,$FeCy^3$.

In commercio il sale di cui parliamo ritiene ancora il nome di *prussiato di potassa*. La ragione di questo nome sta in ciò, che, siccome vedremo in appresso, aggiungendo una soluzione di questo sale ad una soluzione di un sale a base di sesquiossido di ferro, si ottiene un precipitato azzurro che ha nome *azzurro di Berlino* o *azzurro di Prussia*: si ammise che il cianuro doppio contenga un acido che fu detto *prussico*, il quale unito alla potassa generasse *prussiato di potassa*, e combinato col ferro producesse l'azzurro di Berlino o *prussiato di ferro*.

Tuttochè non intendiamo risolvere la questione scientifica relativa al modo col quale sono aggruppati gli elementi componenti il *ferrocianuro di potassio*, ci serviremo tuttavia nel progresso di questo nome.

§. **759.**—Il ferrocianuro di potassio, quando si sottopone all'azione del calore, perduta l'acqua di cristallizzazione, entra in fusione, e si decompone: se l'aria non v'ha accesso, la sola parte di esso che soggiace a decomposizione, è quella che è costituita da protocianuro di ferro, il quale perde azoto, e si cangia in carburo di ferro. Rimane come residuo di questa decomposizione il puro cianuro di potassio, il quale può venir separato dal carburo di ferro siccome già fu detto altra volta (§. 409). Su questo modo di decomporsi del ferrocianuro

di potassio si fonda la preparazione del cianuro di potassio di cui abbiamo detto nel paragrafo succitato.

Se l'aria liberamente lambisce il sale in fusione l'ossidazione aggredisce contemporaneamente il cianuro di ferro e quello di potassio, e l'ultimo risultamento a cui si perviene, tuttochè con molta difficoltà, è un miscuglio di carbonato di potassa e di sesquiossido di ferro.

Trattato con acido solforico concentrato il ferrocianuro di potassio si decompone; nel miscuglio si genera un precipitato bianco, che si reputò per lungo tempo essere pretto *protocianuro di ferro,* ma che difatto è un composto speciale di cianuro di potassio e di protocianuro di ferro, la cui composizione corrisponde alla formola KCy,2FeCy. Frattanto $^3/_4$ del cianuro di potassio si trovano decomposti, talchè si genera solfato di potassa ed acido cianidrico. Sopra 2 eq. di ferrocianuro di potassio, 3 eq. di cianuro di potassio si decompongono con 3 eq. d'acido solforico e 3 eq. d'acqua, onde emergono 3 eq. di solfato di potassa, e 3 eq. d'acido cianidrico

$$2(2KCy,FeCy)+3SO^3,HO=3KO,SO^3+KCy,2FeCy+3HCy.$$

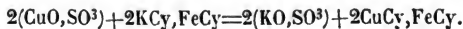
Su questo fatto si appoggia la preparazione dell'acido cianidrico, di cui già abbiamo parlato nella prima parte di questo Manuale al §. 146. Il residuo ha proprietà speciali delle quali diremo tra poco.

§. **760.** — Il ferrocianuro di potassio si comporta in modo rimarchevole con molte soluzioni di sali metallici, dalle quali precipita composti i quali rappresentano il ferrocianuro stesso, in cui ai 2eq. di potassio si sostituiscono 2 eq. del metallo precipitato.

Suppongasi che si versi soluzione di ferrocianuro di potassio in una soluzione di solfato d'ossido di rame (CuO,SO^3), si otterrà un precipitato di colore bruno-rosso, il quale sarà composto giusta la formola seguente:

$$2CuCy,FeCy.$$

La reazione avverrà tra 1 eq. di ferrocianuro di potassio e 2 eq. di solfato d'ossido di rame, secondo l'equazione seguente:

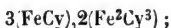
$$2(CuO,SO^3)+2KCy,FeCy=2(KO,SO^3)+2CuCy,FeCy.$$

Di cosiffatti composti ne genera il ferrocianuro di potassio reagendo con molti altri sali metallici. I precipitati che in tal guisa

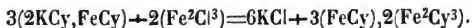
si ottengono forniscono al chimico segni caratteristici pei quali egli riconosce la presenza di questo o di quel metallo.

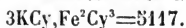
Quando si versa una soluzione di ferrocianuro di potassio in una soluzione di un sale a base di protossido di ferro, si ottiene un precipitato di colore bianco, e che tale si conserva finchè non sente l'azione dell'ossigeno atmosferico, o di un corpo ossidante qualunque (cloro, acido nitrico).

La composizione del precipitato suddetto è identica a quella del corpo insolubile che si genera quando si tratta con acido solforico concentrato il *ferrocianuro di potassio* (§. 759), esso cioè si compone di 1 eq. di cianuro di potassio e di 2 eq. di protocianuro di ferro. La sua formola perciò è KCy,2FeCy.

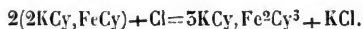
Diversamente si comporta il ferrocianuro di potassio coi sali a base di sesquiossido di ferro. Se ad esempio si aggiunge soluzione di ferrocianuro di potassio ad una soluzione di sesquicloruro di ferro, si ottiene immediatamente un precipitato azzurro, la cui tinta imita quella dell'indaco, e che è conosciuto dai chimici e dai manifattori sotto il nome di *azzurro di Berlino*. La composizione di questo corpo risulta da 5 eq. di ferro e 9 eq. di cianogeno, i quali si reputano accozzati secondo la formola

$$3(FeCy),2(Fe^2Cy^3);$$

talchè questo corpo risulterebbe dalla combinazione di 3 eq. di protocianuro di ferro con 2 eq. di sesquicianuro del medesimo metallo. La reazione che dà luogo alla formazione di questo corpo esige la presenza di 3 eq. di ferrocianuro di potassio 3(2KCy,FeCy) e 2 eq. di sale a base di sesquiossido, e nel nostro caso di sesquicloruro $2(Fe^2Cl^3)$. L'equazione seguente spiega il modo col quale si genera l'azzurro di Berlino

$$3(2KCy,FeCy)+2(Fe^2Cl^3)=6KCl+3(FeCy),2(Fe^2Cy^3).$$

Dal che si scorge che tutto il potassio del ferrocianuro impiegato si converte in cloruro.

FERRICIANURO DI POTASSIO.
PRUSSIATO ROSSO DI POTASSA-SALE ROSSO DI GMELIN.
$3KCy,Fe^2Cy^3=5117$.

§. **761**. — Il ferrocianuro di potassio allorquando reagisce col cloro soffre una trasformazione tutta speciale, per la quale esso si converte in un nuovo composto che si conosce sotto i nomi di *prussiato rosso di potassa*, o *sale rosso di Gmelin*, o *ferricianuro di potassio*. La composizione di questo sale si rappresenta dalla combinazione di 3 eq. di cianuro di potassio ed 1 eq. di sesquicianuro di ferro; onde la sua formola $3KCy,Fe^2Cy^3$.

Come questo sale derivi dal ferrocianuro di potassio reagente col cloro, è cosa facile a spiegarsi. Si ammetta che 1 eq. di cloro operi sopra 2 eq. di ferrocianuro di potassio $2(2KCy,FeCy)$, dei 4 eq. di cianuro di potassio del sale impiegato uno vien decomposto e convertito in cloruro di potassio; il cianogeno di questo equivalente si porta sui 2 eq. di protocianuro di ferro, e li cangia in 1 eq. di sesquicianuro di ferro, il quale rimane combinato coi tre superstiti equivalenti di cianuro di potassio

$$2(2KCy,FeCy)+Cl=3KCy,Fe^2Cy^3+KCl.$$

Nel far reagire il cloro sopra il ferrocianuro di potassio è d'uopo andar guardingo perchè non si ecceda un limite determinato, oltre al quale il nuovo sale si altererebbe. La decomposizione totale si riconoscerà facilmente a ciò che una goccia della soluzione aggiunta a soluzione di un sale di sesquiossido di ferro, più non vi cagiona precipitato azzurro. A tal segno il liquido non conterrà più nulla di ferrocianuro di potassio. L'esperienza ha tuttavia dimostrato che affine di ottenere il miglior possibile risultamento da questa operazione, giova che la corrente di cloro si moderi in guisa che rimanga non mutata in ferricianuro una piccola parte del ferrocianuro di potassio.

La soluzione del ferricianuro di potassio filtrata se è d'uopo (1),

(1) Si forma, come già dicemmo, del cianuro di ferro magnetico nella reazione del cloro sul ferro-cianuro di potassio. Esso è una polvere verde la quale si de-

poi concentrata coll'evaporazione ed abbandonata a sè, somministra il sale cristallizzato.

Il ferricianuro di potassio si ottiene colla prima cristallizzazione in piccoli cristalli aghiformi i quali formano una crosta aderente alla superficie del vaso, e che hanno un colore giallo volgente al rosso: questi separati dall'acqua-madre e ridisciolti, forniscono una soluzione da cui per una seconda cristallizzazione si ricavano cristalli trasparenti di colore rosso di rubino, che hanno forma di prismi romboidali.

§. **762.** — Il ferricianuro di potassio è un sale inalterabile all'aria, i suoi cristalli non contengono acqua di cristallizzazione. Essi richieggono un peso d'acqua 3,8 volte maggiore del loro per sciogliersi alla temperatura ordinaria: si sciolgono a caldo in minor proporzione di veicolo; sono pochissimo solubili nell'alcoole. Scaldati sulla fiamma d'una candela in contatto dell'aria, essi ardono con vivacità, e lanciano particelle di ferro che scintillano nell'aria. Scaldati in vaso chiuso essi si decompongono, perdono cianogeno ed azoto, si convertono in ferrocianuro di potassio, e lasciano carburo di ferro, che si separa dalla materia salina quando questa si scioglie nell'acqua. Una temperatura convenientemente elevata decompone interamente la massa salina convertendola in cianuro di potassio, ed in carburo di ferro.

I corpi riducenti, quali sono l'acido solfidrico, i metalli facilmente ossidabili, riconducono il ferricianuro di potassio ad esser ferrocianuro, togliendone cianogeno.

La composizione del ferricianuro di potassio rappresentata dalla formola $3KCy,Fe^2Cy^3$, corrisponde alla seguente composizione in 100:

Cianuro di potassio	59,32
Sesquicianuro di ferro	40,68
	100,00

È opinione di alcuni chimici che la composizione di questo sale debba ravvisarsi come risultante dalla combinazione del potassio (3 eq.) con un radicale composto di ferro e di cianogeno, nel quale 2 eq. di ferro stanno uniti a 6 eq. di cianogeno, la cui formola è

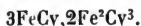
porrebbe sui cristalli di ferricianuro quando la soluzione non si filtrasse prima di farla cristallizzare.

perciò Fe^2Cy^6. A questo radicale essi danno il nome di *ferricianogeno*, onde il nome di *ferricianuro di potassio* al sale che abbiamo finora descritto.

Il ferricianuro di potassio aggiunto ad una soluzione di un sale a base di protossido di ferro vi cagiona immediatamente un precipitato intensamente colorato in azzurro, a cui si diede il nome di *azzurro di Berlino*, ma che differisce alquanto per la sua composizione da quel prodotto che si conosce comunemente sotto questa denominazione, e che si genera quando si fa reagire il ferrocianuro di potassio con un sale o base di sesquiossido di ferro (§. 760). Si pongano infatti in reazione 1 eq. di ferricianuro di potassio ($3KeCy,Fe^2Cy^3$) con 3 eq. di protocloruro di ferro (3FeCl), si avranno 3 eq. di cloruro di potassio, ed i 3 eq. di ferro del protocloruro si combineranno coi 3 eq. di cianogeno del cianuro di potassio decomposto, onde emergeranno 3 eq. di protocianuro di ferro, che si combineranno coll'eq. di sesquicianuro di ferro, talchè il prodotto avrà la formola

$$3FeCy,Fe^2Cy^3.$$

Rammentiamo che l'azzurro di Berlino, per 3 eq. di protocianuro di ferro contiene 2 eq. di sesquicianuro di questo stesso metallo

$$3FeCy,2Fe^2Cy^3.$$

Il colore di cui è dotato il precipitato azzurro che il ferricianuro di potassio genera nei sali a base di protossido di ferro è poco differente da quello del vero azzurro di Berlino: egli è perciò che il ferricianuro di potassio si adopera dai tintori in sostituzione del ferrocianuro per tingere in azzurro il cotone, la seta ecc. Impiegando questo sale non è più mestieri di ricorrere ai sali di sesquiossido di ferro; a questi anzi si debbono surrogare i sali a base di protossido, i quali sono di minor prezzo e più comuni in commercio.

Azzurro di Berlino. $3FeCy,2Fe^2Cy^3=5375$.

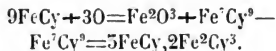
§. **763.** — L'azzurro di Berlino è corpo meritevole di studio speciale. Abbiamo detto che esso risulta dalla reazione del ferrocianuro di potassio coi sali a base di sesquiossido di ferro (§. 760). Per

lo più si adopera a tal uopo il solfato di sesquiossido di cui parleremo fra poco. Il prodotto è un precipitato amorfo, di colore azzurro intenso, che raccolto sopra un filtro ed abbandonato sovr'esso alla essiccazione si fessura e si rompe in pezzetti irregolari; la sua superficie prende una tinta leggermente rosso-abbronzata.

I fabbricanti di prodotti chimici ben sovente ricorrono per la sua preparazione alla reazione del ferrocianuro di potassio coi sali a base di protossido di ferro. Il precipitato che in tal caso si ottiene è come già dicemmo un composto di cianuro di potassio e di protocianuro di ferro (KCy,2FeCy). Questo precipitato, bianco al momento della precipitazione, si tinge in azzurro sporco quando senta l'influenza dell'aria, e si cangia in un miscuglio di ferrocianuro di potassio che rimane in soluzione, e di azzurro di Berlino, il quale trovasi mescolato inoltre con sesquiossido di ferro. Infatti 2 eq. del precipitato succennato si possono scindere in ferrocianuro di potassio e protocianuro di ferro.

$$2(KCy,2FeCy)=2KCy,FeCy+3FeCy;$$

9 eq. di protocianuro di ferro (9FeCy) se vengono a prendere 3 eq. di ossigeno forniranno 1 eq di sesquiossido di ferro; il rimanente ferro (7 eq.) si troverà in combinazione con tanto di cianogeno (9 eq.) che ne risulterà l'azzurro di Berlino. Il che facilmente si scorge dalle seguenti equazioni

$$9FeCy+3O=Fe^2O^3+Fe^7Cy^9—$$
$$Fe^7Cy^9=3FeCy,2Fe^2Cy^3.$$

Operando in questa guisa il prodotto è misto con sesquiossido di ferro; questo si toglie con molta facilità, lavando il prodotto stesso con acqua acidulata con acido cloridrico e solforico.

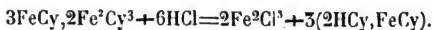
L'azione dell'aria sul precipitato ottenuto dal reagire del ferrocianuro di potassio sui sali a base di protossido di ferro, e la sua conversione in un misto di azzurro di Berlino e sesquiossido di ferro, procedono assai lentamente allorchè si opera sopra quantità alquanto ragguardevoli di materia. Più celeremente si conseguisce l'intento aggiungendo al liquido in cui sta sospeso il precipitato, alquanto acido nitrico, ovvero soluzione di ipoclorito di calce, e quindi acido cloridrico in quantità bastevole per ridisciogliere il sesquiossido di ferro.

§. **764.** — Ottenuto nell'uno o nell'altro modo l'azzurro di Berlino ha le seguenti proprietà. Esso è insolubile nell'acqua e nell'alcool, ed è pure insolubile negli acidi nitrico, solforico, cloridrico allungati con acqua. Mescolato con acido solforico concentrato esso vi si converte in una massa bianca tenace come se fosse colla d'amido; se a questa si aggiunge acqua, se ne separa tosto l'azzurro di Berlino inalterato. Se per caso l'azzurro di Berlino impiegato contenesse sesquiossido di ferro, questo rimarrebbe disciolto nell'acqua allo stato di solfato di sesquiossido. Egualmente rimarrebbe in soluzione ed allo stato di solfato l'allumina che per avventura si trovasse unita all'azzurro di Berlino, siccome frequentemente avviene quando questo prodotto si procaccia dal commercio. Nell'azione adunque dell'acido solforico concentrato abbiamo un mezzo di purificazione dell'azzurro di Berlino, ed un mezzo per cui riconoscere se esso sia misto con sesquiossido di ferro o con allumina.

L'acido nitrico reagendo a caldo sopra l'azzurro di Berlino lo decompone, ne ossida e ne distrugge il cianogeno, e converte il ferro in sesquiossido con cui si combina formando nitrato di sesquiossido di ferro.

L'acido cloridrico concentrato fumante decompone l'azzurro di Berlino; la reazione ha per effetto la formazione di sesquicloruro di ferro, e di un acido particolare che chiamasi acido *ferrocianidrico*. L'equivalente di azzurro di Berlino ($3FeCy,2Fe^2Cy^3$) reagisce con 6 eq. d'acido cloridrico. Quella parte dell'azzurro di Berlino che è costituita da sesquicianuro di ferro ($2Fe^2Cy^3$) scambia componenti coi 6 eq. d'acido cloridrico ($6HCl$) onde risultano 2 eq. di sesquicloruro di ferro e 6 eq. d'acido cianidrico: questi trovano il protocianuro di ferro residuo non decomposto dell'azzurro di Berlino, e con esso si uniscono formando l'acido ferro cianidrico.

Quest'acido ha la formola identica a quella del ferrocianuro di potassio, in cui tuttavia al potassio siasi sostituito l'idrogeno in egual numero di equivalenti. La formola del ferrocianuro di potassio è $2KCy,FeCy$; quella dell'acido ferro cianidrico è $2HCy,FeCy$. La reazione pertanto dell'acido cloridrico coll'azzurro di Berlino si esprimerà dalla seguente equazione.

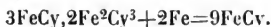
$$3FeCy,2Fe^2Cy^3+6HCl=2Fe^2Cl^3+3(2HCy,FeCy).$$

Dal che si scorge che 1 eq. di azzurro di Berlino fornisce 2 eq. di

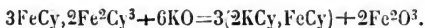
sesquicloruro di ferro, e 3 eq. d'acido ferrocianidrico. Di quest'acido basterà aver dette queste poche parole, non essendo esso capace di alcun'utile applicazione nella chimica industriale.

L'acido solfidrico opera sopra l'azzurro di Berlino a modo dei corpi riducenti, togliendone cianogeno e convertendolo in pretto protocianuro di ferro: la reazione è accompagnata da separazione di solfo, e produzione d'acido cianidrico:

$$3FeCy,2Fe^2Cy^3+2HS=7FeCy+2HCy+2S.$$

Egualmente l'azzurro di Berlino si riduce a protocianuro di ferro, quando reagisce con limatura di ferro a dolce calore

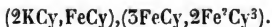
$$3FeCy,2Fe^2Cy^3+2Fe=9FeCy.$$

Gli alcali e le terre alcaline decompongono istantaneamente l'azzurro di Berlino: ne separano sesquiossido di ferro, mentre convertite in cianuri si combinano col protocianuro di ferro superstite, e con esso si combinano formando ferrocianuri. Si diluisca azzurro di Berlino con soluzione di potassa caustica, si otterrà tosto sesquiossido di ferro, e ferrocianuro di potassio

$$3FeCy,2Fe^2Cy^3+6KO=3(2KCy,FeCy)+2Fe^2O^3.$$

Eguale effetto si produce dalla soda, dalla calce, dalla barita, ecc. e dai loro carbonati. Questa reazione, mentre fornisce al chimico il mezzo per cui ottenere molti ferrocianuri, ci spiega altresì il perchè l'azzurro di Berlino non possa adoperarsi nella pittura a fresco, sulle pareti cioè dei nostri edifizii di recente intonacate di malta calcare; come le stoffe tinte di azzurro di Berlino si macchiino in rosso quando sovr'esse cade una goccia di soluzione di potassa o di soda, o di liscivio di ceneri, ecc. e come le stoffe medesime non resistano al bucato, e ne vengano colorate in rosso giallo, colore questo del sesquiossido di ferro. Questo modo di comportarsi dell'azzurro di Berlino cogli alcali, somministra un mezzo facile per distinguerlo dall'indaco; quest'ultimo infatti resiste all'azione di una soluzione modicamente concentrata di potassa senza alterarsi, quand' anche l'alcali vi reagisca sotto l'influenza del calore.

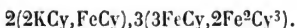
§. **765.** — L'azzurro di Berlino, insolubile nell'acqua, può tuttavia rendervisi solubile, col mezzo dell' acido ossalico. Si diluiscano 6 parti di azzurro di Berlino con poca acqua, quindi vi si aggiunga 1 parte d'acido ossalico cristallizzato; triturato il miscuglio in un mor-

taio si getti sopra d'un filtro; il liquido che attraverserà la carta sarà intensamente colorato in azzurro, e terrà in soluzione la massima parte dell'azzurro di Berlino impiegato: quel poco di materia che rimarrà sul filtro verrà sciolto quasi per intero se vi si aggiunga nuova acqua. Il liquido così preparato potrà diluirsi con 40 o 50 parti d'acqua, e somministrerà una soluzione di colore azzurro scuro che potrà servire a modo d'inchiostro azzurro. Se in questa operazione si adopera una troppo grande quantità d'acido ossalico, il liquido che passa il primo attraverso al filtro riesce incoloro, e si colora in azzurro l'acqua con cui si lava la materia raccolta sul filtro, la quale vi si scioglie per intero. Quale sia l'influenza dell'acido ossalico nel modificare l'azzurro di Berlino, e renderlo solubile è cosa non ancora chiarita dai chimici. Ciò nullameno torna utile bene spesso al chimico ed al manifattore l'indurre nell'azzurro di Berlino sifatta modificazione.

§. **766.** — Quando nel preparare l'azzurro di Berlino si versa a poco a poco la soluzione del sale a base di sesquiossido di ferro nella soluzione di ferrocianuro di potassio, si ottiene un precipitato di azzurro di Berlino, di bella tinta, che si distingue dai suoi congeneri per la sua solubilità nell'acqua. Infatti gettato il liquido torbido sopra un filtro, se ne ricava un liquido incoloro; se poi si prova a lavare sul filtro il sedimento raccoltosi sovr'esso, lo si osserva sciogliersi, in gran parte almeno, e fornire una soluzione limpida intensamente azzurra. Questa evaporata lentamente fino a secchezza, somministra un residuo azzurro che conserva la sua solubilità nell'acqua. La composizione di questo prodotto differisce da quella del puro azzurro di Berlino, in quanto che esso risulta dalla combinazione di 1 eq. di ferrocianuro di potassio, con 1 eq. di azzurro di Berlino, onde la sua formola

$$(2KCy,FeCy),(3FeCy,2Fe^2Cy^3).$$

La soluzione di questo corpo s'intorbida, e fornisce sotto forma di precipitato insolubile l'azzurro di Berlino, se vi si venga ad aggiungere una soluzione di sale marino, o di cloridrato d'ammoniaca. Del qual fatto si avvantaggiano i tintori e gli stampatori di tele per fissare e rendere aderente l'azzurro di Berlino sopra le stoffe tinte o stampate: esso può servire d'inchiostro azzurro, e può pure impiegarsi come materia tintoriale.

Se alla soluzione acquosa di questo composto si aggiunge sufficiente quantità d'alcool di densità =0,86, l'azzurro di Berlino solubile si trova compiutamente precipitato, ma alquanto mutato nella sua composizione. Esso infatti trovasi reso meno ricco di ferrocianuro di potassio, di cui 2 eq. vi si trovano uniti a 3 eq. di azzurro di Berlino. La composizione di questo precipitato è adunque espressa dalla formola

$$2(2KCy,FeCy),3(3FeCy,2Fe^2Cy^3).$$

Questo prodotto è come il precedente solubile nell'acqua, e fornisce una soluzione intensamente azzurra (1).

§. 767. — L'azzurro di Berlino va soggetto ad una particolare modificazione allorchè soggiace all'influenza della luce. Esposto ai raggi solari esso si decolora compiutamente. Se non che, se il medesimo corpo imbiancato si pone fra le tenebre, e vi si conserva per qualche tempo, esso ripiglia la sua tinta azzurra primitiva. L'imbiancarsi è effetto del convertirsi l'azzurro di Berlino in pretto protocianuro di ferro, del che si ha una prova nello svolgimento di cianogeno che accompagnasi allo scomparire della tinta azzurra propria di questo composto: infatti 1 eq. di azzurro di Berlino ($3FeCy,2Fe^2Cy^3$), perdendo 2 eq. di cianogeno si cangia in 7 eq. di protocianuro di ferro (7FeCy). Quanto al riprodursi il colore azzurro, esso è conseguenza della fissazione di ossigeno sul protocianuro. Infatti già dicemmo che 9 eq. di protocianuro di ferro prendendo 3 eq. di ossigeno, generano 1 eq. di sesquiossido di ferro, ed 1 eq. di azzurro di Berlino

$$9FeCy+O^3=3FeCy,2Fe^2Cy^3+Fe^2O^3.$$

Questo alternarsi di decoloramento e di ripristinamento della tinta azzurra, si osserva frequente nelle stoffe tinte con azzurro di Berlino, come negli oggetti di legno coperti di vernice ad olio in cui siasi incorporata questa medesima materia colorante. Egli si comprende

(1) Si è proposto in questi ultimi tempi di preparare un azzurro di Berlino solubile precipitando con ferro-cianuro di potassio una soluzione di ioduro di ferro con eccedenza d'iodio. Il precipitato che si ottiene, e che prende il nome di *cianoioduro di ferro*, è di un colore elegante azzurro, ed è perfettamente solubile: esso contiene ferro, cianogeno, iodio e potassio.

tuttavia che il rigenerarsi del colore azzurro deve riescire impossibile, quando l'azzurro di Berlino per troppo lunga esposizione alla luce siasi di troppo impoverito di cianogeno, e siasi in gran parte mutato in sesquiossido di ferro.

§. 768. — Da quanto abbiamo detto finora intorno alle reazioni tra il ferrocianuro di potassio ed i sali a base di sesquiossido di ferro, e tra il ferricianuro di potassio ed i sali a base di protossido di ferro, risulta un mezzo semplicissimo con cui riconoscere la presenza del ferro nelle soluzioni, e di riconoscere inoltre a qual grado di ossidazione esso si trovi. Infatti sempreché si troverà sciolta una anche tenuissima proporzione di un sale di ferro in un liquido, si otterrà una tinta azzurra aggiungendo ad esso qualche goccia di soluzione di ferricianuro, o di ferricianuro di potassio. Se il primo produce la colorazione azzurra, si argomenterà che il ferro si trova allo stato di sesquiossido: se la tinta azzurra si genera dal secondo, si dedurrà che il ferro è allo stato di protossido; finalmente se ambidue i reagenti determinano la colorazione in azzurro, si terrà questo come certo segno della presenza del ferro allo stato tanto di protossido quanto di sesquiossido.

Oltreacciò, ed in modo inverso, si potrà col mezzo dei sali di ferro riconoscere la presenza dei cianuri o dell'acido cianidrico.

Si abbia infatti una soluzione di cianuro di potassio; ad essa si aggiunga una piccola quantità di un sale a base di protossido di ferro, e qualche goccia di soluzione di potassa caustica; tosto si avrà precipitazione di protossido di ferro, il quale si combinerà col cianuro di potassio e produrrà ferrocianuro di potassio: a quel punto se si aggiunge al miscuglio qualche goccia di soluzione di un sale a base di sesquiossido di ferro, si ottiene tosto un precipitato azzurro di azzurro di Berlino, il quale apparirà più schietto coll'addizione di alquanto acido cloridrico, che disciolga l'ossido di ferro, proveniente dalla decomposizione del sale di ferro impiegato in eccedenza.

Se poi il liquido da esplorarsi contiene solo acido cianidrico, sarà facile convertire questo in cianuro di potassio coll'aggiungervi qualche goccia di soluzione di potassa caustica; procedendo quindi come già fu detto, si giungerà a produrre nel liquido un precipitato di azzurro di Berlino.

Ferro e Fosforo. Fosfuro di Ferro.

§. **769.** — Si combinano facilmente il fosforo ed il ferro, onde risulta il fosfuro di ferro. Se si scalda in un crogiuolo un miscuglio di limatura di ferro, acido fosforico e carbone, si ottiene un composto di ferro col fosforo proveniente dalla deossidazione dell'acido fosforico operata dal carbone. Egualmente si forma fosfuro di ferro quando si scalda fortemente in un crogiuolo un miscuglio di p. 4 di limatura di ferro, p. 5 d'ossa calcinate, p. 2 $^1/_4$ di sabbia quarzosa ridotta a polvere sottile, e p. 1 di carbone. In quest'operazione l'acido silicico s'impadronisce della calce, con cui fa un silicato fusibile; l'acido fosforico è ridotto dal carbone con produzione d'acido carbonico o d'ossido di carbonio: il fosforo si unisce al ferro.

Il fosfuro di ferro così ottenuto è fusibile più che il ferraccio, e col raffreddamento prende struttura cristallina: è fragile: ha colore bianco d'acciaio, grande durezza, ed è capace di una bella pulitura.

In proporzioni definite si ottiene il fosfuro di ferro riducendo il fosfato di protossido di ferro con $^1/_4$ del suo peso di carbone. Il prodotto ha il colore del ferro, è fragile e facile a ridursi in polvere; la sua frattura è granosa: esso non è magnetico; non si discioglie negli acidi solforico e cloridrico; difficilmente si discioglie nell'acido nitrico concentrato e nell'acqua regia. È fusibile assai; scaldato in contatto dell'aria, si ossida, ma lentamente.

Si compone questo fosfuro da

Ferro	77,78
Fosforo	22,22
	100,00

Onde si deduce che esso risulta da 4 eq. di ferro combinati con 1 eq. di fosforo; la sua formola è FeP^4. Una corrente d'idrogeno fosforato (H^3P) condotta a reagire a secco sopra bisolfuro di ferro (FeS^2) genera pure fosfuro di ferro, la cui formazione è accompagnata da sprigionamento d'acido solfidrico.

§. **770.** — Il fosfuro di ferro può unirsi in varie proporzioni col ferro metallico; e poichè esso è fragile alla temperatura ordinaria,

così la sua presenza nel ferro fucinato gl'impartisce fragilità, per cui questo non può venir lavorato a freddo, tuttochè al calore rosso conservi un notevole grado di duttilità. Il ferraccio che si ricava dai minerali contenenti fosforo (ferro limoso, sesquiossido idratato con impronte di esseri organici) è più fusibile del ferraccio ordinario, e può benissimo servire a lavori di gitto, ma non può somministrare un ferro in barre di buona qualità. Il ferro contenente fosforo trattato cogli acidi vi si discioglie; il fosforo passa allo stato d'acido fosforico, il quale, saturata l'eccedenza d'acido con un alcali, e perossidandosi il ferro in contatto dell'aria, genera fosfato di sesquiossido di ferro che si precipita.

Ferro e Silicio. Siliciuro di Ferro.

§. 771. — Fondendo un miscuglio di quarzo in polvere, limatura di ferro e carbone, si ottiene siliciuro di ferro. Il carbone riduce il silicio, il quale tosto si unisce col ferro, a cui si combina puranche una più o meno notevole proporzione di carbonio. Il silicio sembra potersi combinare in diverse proporzioni col ferro; o per dir meglio, è probabile che il siliciuro di ferro possa unirsi in proporzioni variabili col ferro metallico, imitando in ciò il modo con cui si comportano il carburo ed il fosfuro di ferro. Sembra che il silicio non alteri gran fatto le proprietà essenziali del ferro, cioè la duttilità e la malleabilità. Nella riduzione del ferraccio in ferro fucinato, il silicio si ossida insieme al carbonio, e passa allo stato di acido silicico nelle scorie, che poi si staccano dal ferro sotto la meccanica azione del maglio o dei cilindri.

Protossido di Ferro ed Acido Carbonico. Carbonato di Ferro. $FeO,CO^2 = 725$.

§. 772. — Trovasi in natura il carbonato di protossido di ferro nel minerale che designansi coi nomi di *Siderosia*, o *ferro carbonato*, o *ferro spatico*, o *minerale di acciaio*: sostanza che si presenta

talvolta in masse granulari, o compatte, o terrose; talvolta in cristalli i quali sono di forma romboedrica, ma si modificano spesso facendosi ottusi e prendendo forma lenticolare. Forma questo minerale spesse fiate filoni assai importanti, i quali si scavano come miniere di ferro; tal'altra esso forma solo arnioni o noccioli entro la massa di rocce diverse, tanto antiche quanto di recente formazione.

Il ferro spatico cristallizzato ha densità che varia da 3 a 3,8; ha durezza maggiore di quella del carbonato di calce; scaldato fortemente perde acido carbonico e fornisce un ossido di ferro rosso o nero, fusibile al cannello in un globetto che è attratto dalla calamita (ossido di ferro magnetico).

Sciogliesi il carbonato di ferro negli acidi, ma lentamente a freddo, rapidamente sotto l'influenza del calore e con isprigionamento d'acido carbonico. La soluzione operata dagli acidi non ossidanti (cloridrico, solforico ecc.), presenta i caratteri di una soluzione d'un sale a base di protossido di ferro.

Raramente s'incontra il carbonato di ferro puro in natura; in esso per lo più si trovano misti i carbonati di protossido di manganese, di calce, di magnesia.

Si può artificialmente produrre il carbonato di protossido di ferro aggiungendo soluzione di carbonato di potassa o di soda ad una soluzione di un sale a base di protossido di ferro (solfato, cloruro ecc.). È una polvere di colore bianco-verdastro, voluminosa, la quale si conserva inalterata finchè si tiene in vaso chiuso, od in un'atmosfera di un gas non ossidante, ma che si altera prontamente quando viene a contatto coll'aria: essa allora assorbe rapidamente ossigeno, e si converte in sesquiossido di ferro idratato, la qual mutazione è accompagnata da svolgimento d'acido carbonico.

È il carbonato di protossido di ferro ragguardevolmente solubile nell'acqua satura d'acido carbonico, perchè esso è capace di costituirsi in bicarbonato. Molte acque minerali carboniche (fredde o termali che esse sieno) tengono carbonato di ferro in soluzione, da cui ritraggono speciali proprietà e virtù mediche, per le quali giovevoli si dimostrano nella cura di particolari infermità; queste acque hanno tutte un sapore più o meno astringente, e si distinguono in particolar modo dalle altre acque minerali perciocchè esposte all'aria, perdono acido carbonico e s'intorbidano, dando un sedimento

di sesquiossido di ferro che tinge in giallo-bruno il limo che giace in fondo alla loro sorgente, i canali che le conducono, i serbatoi nei quali esse si raccolgono (1).

Il carbonato di protossido di ferro puro si compone in 100 parti da

Protossido di ferro	62,07
Acido carbonico	37,93
	100,00

dai quali numeri si deduce che in esso 1 eq. di protossido di ferro (450), sta unito ad 1 eq. d'acido carbonico (275), onde la sua formola FeO,CO^2. Da questa composizione si deduce inoltre che 100 parti di questo minerale di ferro supposto puro debbono fornire 48,28 parti di ferro metallico.

Il carbonato di ferro si considera come ottimo per l'estrazione del ferro, e specialmente per la fabbricazione della ghisa bianca e dell' acciaio naturale, od acciaio di fucina.

Sesquiossido di ferro ed Acido carbonico.

§. 773. — Il sesquiossido di ferro, come base debolissima, non si può combinare coll'acido carbonico. Se in una soluzione di un sale a base di sesquiossido di ferro si versa soluzione di un carbonato, si ottiene un precipitato di carbonato di sesquiossido di ferro, che non è permanente, e tosto si decompone in sesquiossido di ferro ed in acido carbonico che si sprigiona.

Può tuttavia il carbonato di sesquiossido di ferro generarsi in presenza dei carbonati alcalini, e formare sali doppi: così il sesquiossido di ferro idratato si discioglie nel bicarbonato di potassa; la soluzione è colorata in rosso, non si decompone per la bollizione, e gli alcali caustici (potassa, soda) non ne precipitano sesquiossido di ferro.

---

(1) Ricordiamo qui specialmente fra le acque dei nostri Stati quella di Bonneval presso Bourg St-Maurice nella Tarantasia, e quella della Margherita a Courmayeur, Valle d'Aosta.

Ossidi di ferro ed Acido ossalico.

§. 774. — Il ferro si discioglie nell'acido ossalico, con isvolgimento d'idrogeno, e si converte in ossalato di protossido. Primo a formarsi è l'ossalato acido assai solubile, capace di cristallizzazione. Dopo esso si forma l'ossalato neutro che si precipita siccome sale poco solubile.

Si ottiene ossalato neutro di sesquiossido di ferro precipitando una soluzione di un sale a base di sesquiossido di ferro con soluzione di un ossalato alcalino. È una polvere gialla poco solubile, che si depone lentamente, e che si rende molto solubile quando trovasi in presenza di un'eccedenza d'acido ossalico.

L'ossalato di sesquiossido di ferro forma sali doppi solubili combinandosi cogli ossalati alcalini, di potassa, di soda, d'ammoniaca.

§. 775. — Le accennate reazioni dell'acido ossalico sopra il sesquiossido di ferro ci spiegano come questo acido serva, insieme cogli acidi citrico e tartarico, nell'arte tintoria ogni qualvolta, ottenuta una tinta uniforme sopra una tela, col mezzo della fissazione del sesquiossido di ferro, vuolsi sovra la medesima tela ottenere un disegno il quale rimanga bianco, o debba ricevere un altro colore; al quale scopo può anche servire il biossalato di potassa, il quale reagendo sul sesquiossido di ferro forma un doppio sale solubile: e come a togliere da una tela bianca le macchie di ruggine o d'inchiostro, opportunamente si presti l'acido ossalico puro, od il biossalato di potassa.

Protossido di ferro ed Acido nitrico.
Nitrato di protossido di ferro $FeO,AzO^5 = 1125$.

§. 776. — L'acido nitrico allungato con molta acqua reagendo sopra il ferro metallico lo discioglie senza effervescenza, e lo converte in nitrato di protossido: l'acido impiegato, perchè debole, non opera come agente d'ossidazione, la quale si effettua in questo caso in virtù dell'ossigeno dell'acqua; questa trovasi decomposta dal ferro, come lo sarebbe sotto l'influenza dell'acido solforico, ma l'idrogeno non si sprigiona, poichè a misura che si svolge trova acido nitrico, con cui reagendo genera ammoniaca, che poi satura una parte dell'acido nitrico impiegato.

Si può eziandio preparare il nitrato di cui discorriamo precipitando una soluzione di solfato di protossido di ferro con una soluzione di nitrato di barita, a cui possono sostituirsi le soluzioni di nitrato di piombo o di calce. La doppia decomposizione di questi due sali genera solfato di barita, o di piombo, o di calce, insolubile, e nitrato di protossido di ferro che rimane in soluzione, e che si può ottenere anche in cristalli col mezzo di una lenta evaporazione. Ma il nitrato di protossido di ferro è un sale instabile, e per poco che senta l'azione del calore si decompone con isvolgimento di biossido d'azoto, e si converte in un nitrato basico di sesquiossido di ferro; causa di ciò la tendenza dell'acido nitrico a decomporsi facendo passare il ferro a grado superiore di ossidazione. Il nitrato di protossido di ferro neutro ha per componenti 1 eq. di protossido di ferro ed 1 eq. d'acido nitrico, onde la sua formola FeO,AzO^5, e la sua composizione in 100 rappresentata da

Protossido di ferro	40,00
Acido nitrico	60,00
	100,00

Sesquiossido di ferro ed Acido nitrico.
Nitrato di sesquiossido di ferro $Fe^2O^3,3AzO^5=3025$.

§. 777. — Se a vece d'acido nitrico debole si fa reagire sul ferro un acido nitrico concentrato, il prodotto che si ottiene è nitrato di sesquiossido di ferro; la reazione è vivace, e si accompagna da notevole elevazione di temperatura, e da svolgimento di vapori rutilanti. Il riscaldamento è talvolta così violento da costringere l'operatore ad immergere il vaso in cui opera in un bagno d'acqua fresca. Senza questa precauzione una parte del ferro si muta in sesquiossido, ma si precipita senza combinarsi con l'acido nitrico. A moderare l'azione dell' acido sul ferro giova impiegarlo non troppo concentrato, e gettarvi entro a poco a poco il ferro in piccoli frantumi. Egualmente si può preparare il nitrato di sesquiossido di ferro, disciogliendo sesquiossido idratato nell'acido nitrico; o decomponendo una soluzione

di solfato di sesquiossido di ferro con una soluzione di nitrato di barita, o di piombo, o di calce.

La soluzione del sale che descriviamo ha un colore bruno-rosso; evaporata lentamente fornisce una massa, la quale è deliquescente, e si scioglie facilmente nell'acqua e nell'alcool: se si continua il riscaldamento della massa suddetta, se ne discacciano vapori d'acido nitrico, e si ottiene un sale basico, il quale poi per più forte calore si decompone compiutamente e si converte in sesquiossido di ferro.

La composizione del nitrato di sesquiossido di ferro neutro risulta dalla combinazione di 1 eq. di sesquiossido di ferro (Fe^2O^3) con 3 eq. d'acido nitrico ($3AzO^5$). Perciò la sua formola $Fe^2O^3,3AzO^5$, corrispondente alla seguente composizione in 100

Sesquiossido di ferro	33,06
Acido nitrico	66,94
	100,00

§. **778.** — Il nitrato di sesquiossido di ferro possiede le reazioni dei sali che hanno per base il sesquiossido suddetto: esso opera sulle carte reagenti a modo degli acidi tuttochè non contenga acido nitrico libero: decomposto col mezzo delle basi energiche fornisce puro sesquiossido di ferro; se scarseggia il precipitante, si converte in nitrato basico poco solubile. Quando si precipita una soluzione di nitrato di sesquiossido di ferro neutro con una soluzione di carbonato di potassa, il precipitato si ridiscioglie, e si ottiene una soluzione intensamente colorata in rosso per la formazione di un doppio carbonato di potassa e di sesquiossido di ferro.

Quando, ottenuta la soluzione del nitrato di sesquiossido di ferro, la si fa digerire sopra ferro metallico, si ottiene ancora nitrato basico di sesquiossido di ferro. Questo è gelatinoso, solubile soltanto in parte nell'acqua.

Il nitrato di sesquiossido di ferro s'impiega per la preparazione del sesquiossido di ferro puro, che si destina ad uso dei pittori su smalto o porcellana ecc.: s'impiega pure nelle tintorie e nelle fabbriche di tele stampate pei colori neri ecc. sulla seta e sul cotone.

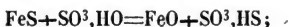
Protossido di ferro ed Acido solforico.
Solfato di protossido di ferro $FeO,SO^3=950$.

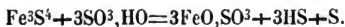
§. **779.** — Il solfato di protossido di ferro è uno dei sali più conosciuti in commercio e più abbondantemente impiegati nelle arti chimiche. Esso si designa coi nomi di *vetriolo verde*, di *copparosa verde*, di *solfato di ferro*.

Molti metodi si seguono nella preparazione di questo sale, e noi qui li accenneremo brevemente, riserbandoci di riferirne la parte tecnica in altra occasione.

1° Già dicemmo più volte che si genera questo sale quando si fa reagire acido solforico allungato con acqua sopra ferro metallico: l'ossidazione del ferro si opera per l'acqua la quale si decompone, onde la reazione è accompagnata da sprigionamento d'idrogeno (1).

2° Quando si fa reagire acido solforico allungato con acqua sopra monosolfuro di ferro (FeS), o sopra il solfuro di ferro magnetico (Fe^3S^4) si conseguisce solfato di protossido di ferro: in ambidue i casi la reazione è accompagnata da sviluppamento d'acido solfidrico; col monosolfuro senza isolamento di solfo

$$FeS+SO^3,HO=FeO+SO^3,HS;$$

non così col solfuro magnetico, da cui si isola $^1/_4$ del solfo

$$Fe^3S^4+3SO^3,HO=3FeO,SO^3+3HS+S.$$

3° Le piriti di ferro (FeS^2), sottoposte talvolta a preventivo abbrustolamento, tal altra solo esposte all'azione dell'atmosfera, si ossidano spontaneamente, onde nasce protossido di ferro ed acido solforico, i quali si uniscono insieme e formano il solfato. Il bisolfuro si cangia in solfato con eccedenza d'acido

$$FeS^2+7O=FeO,SO^3+SO^3;$$

dal che si comprende come operandosi l'ossidazione in presenza di

(1) Le acque acide (d'acido solforico), le quali servono all'avvivamento delle lastre di ferro che si destinano ad essere stagnate, contengono solfato di protossido di ferro, che nelle grandi officine si ricupera per mezzo della concentrazione loro e della cristallizzazione.

altre basi, queste vengano esse pure a convertirsi in solfato. Così avviene dell'allumina, degli schisti alluminosi nei quali si trovano strati di piriti di ferro, che ossidandosi generano solfato di protossido di ferro, e solfato d'allumina (1).

§. **780.** — Il solfato di protossido di ferro ha sapore astringente metallico, analogo a quello dell'inchiostro ordinario da scrivere; è assai solubile nell'acqua; la soluzione ha una leggera tinta azzurro-verdognola; allungata con molt'acqua apparisce incolora. La sua solubilità cresce coll'elevarsi della temperatura dell'acqua; 1 parte di sale esige a +10° parti 1,64 d'acqua per sciogliersi; parti 1,43 a +15°; parti 0,87 a +24°; parti 0,66 a +43°; parti 0,44 a +46°; parti 0,38 a +60°; parti 0,37 a +84°; parti 0,27 a +90° e parti 0,30 a +100°.

Le soluzioni preparate a caldo forniscono pel raffreddamento il sale cristallizzato, contenente acqua di cristallizzazione, la quale può tuttavia esserne discacciata per mezzo del calore. Il sale anidro si compone da 1 eq. di protossido di ferro ($FeO=450$) e da 1 eq. di acido solforico ($SO^3=500$). Onde la sua formola FeO,SO^3 corrispondente alla seguente composizione:

Protossido di ferro.	47,37
Acido solforico	52,63
	100,00

Una soluzione concentrata e bollente abbandonata al raffreddamento, fornisce cristalli trasparenti di un bel verde chiaro, i quali contengono per 1 eq. di sale, 7 eq. d'acqua, la cui composizione perciò risulta da

Solfato di protossido di ferro .	54,68
Acqua	45,32
	100,00

e che hanno perciò la formola FeO,SO^3+7HO.

(1) Nelle miniere di solfuro di ferro (*Sperkise*) si genera spontaneamente il solfato di protossido di ferro: esso si incontra pure nei depositi di ligniti piritose che spontaneamente si ossidano all'aria.

Se questi cristalli si espongono a temperatura di +100°, essi perdono $^{6}/_{7}$ della loro acqua di cristallizzazione e si convertono in un sale la cui formola è FeO,SO^3+HO, contenente pertanto in 100 parti

Solfato di protossido di ferro .	89,41
Acqua	10,59
	100,00

Il solfato di protossido di ferro quando non contiene eccesso d'acido solforico, sciolto nell'acqua non arrossa sensibilmente la carta tinta col tornasole. Questo caso raramente si presenta nella pratica: il solfato di ferro del commercio ha reazione acida, la quale tuttavia gli si può togliere, ponendolo a reagire a temperatura ordinaria con limatura di ferro ben pulita. La soluzione di questo sale, resa così neutra, mostra una grandissima tendenza ad assorbire ossigeno, il che essa fa tostochè si trova a contatto con l'aria atmosferica coprendosi di uno strato sottile di solfato basico di sesquiossido. Più permanente, ossia capace di conservarsi più a lungo senza alterarsi, è la soluzione del solfato di cui discorriamo quando contenga una leggera eccedenza d'acido solforico.

I cristalli ottenuti da soluzioni neutre mostrano essi pure una grande proclività all'ossidazione; essi infatti abbandonati all'aria, si coprono prontamente di una patina polverosa giallognola, la quale è di solfato basico di sesquiossido di ferro. Più resistenti all'ossigeno atmosferico si mostrano per l'incontro i cristalli che si ottengono dalle soluzioni contenenti un'eccedenza d'acido solforico, i quali si conservano di un bel colore verde schietto per un tempo assai lungo, tuttochè l'aria li tocchi liberamente (1).

Il solfato di protossido di ferro sciolto in poca acqua, se ne precipita per addizione d'acido solforico concentrato, o d'alcoole, sotto forma di una polvere bianca che è solfato di protossido di ferro con 1 solo eq. d'acqua di cristallizzazione, cui l'acido solforico non vale a togliere.

(1) In alcune officine si usa di bagnare i cristalli di solfato di protossido di ferro con soluzione di melassa, e quindi esporli all'aria. La melassa, evaporatasi l'acqua, forma sulla superficie dei cristalli una patina che li protegge dall'azione dell'ossigeno atmosferico.

Quando si scalda gradatamente il solfato di protossido di ferro fino a calore rosso-scuro, esso comincia a perdere la maggior parte dell'acqua di cristallizzazione, poi soggiace a decomposizione, per la quale insieme con acqua se ne estrica acido solforoso, rimanendo come residuo un solfato basico di sesquiossido di ferro: 2 eq. di solfato di protossido generano 1 eq. d'acido solforoso, ed 1 eq. di solfato basico di sesquiossido

$$2FeO,SO^3 = Fe^2O^3,SO^3 + SO^2.$$

Se poi questo residuo si scalda ancora maggiormente, se ne discaccia tutto l'acido solforico allo stato anidro, rimanendone come residuo il sesquiossido di ferro Fe^2O^3 detto anche *colcotar*. Dicemmo a suo tempo come su questo modo di comportarsi del solfato di protossido di ferro si fondi la preparazione dell'acido solforico di Nordhausen (v. §. 239).

Una soluzione di solfato di protossido di ferro neutro abbandonata per lungo tempo all'azione dell'aria fornisce, come dicemmo, un precipitato di solfato basico di sesquiossido di ferro: la composizione di questo sale si rappresenta dalla formola $2(Fe^2O^3)SO^3$. Nel liquido, che si mostra colorato in giallo si trova ossido magnetico combinato coll' acido solforico, o, se pur vuolsi, una mescolanza di solfato di protossido, e solfato di sesquiossido di ferro. Infatti in esso cagionano un precipitato azzurro tanto il ferrocianuro, quanto il ferricianuro di potassio (§. 768).

I corpi ossidanti, quali sono l'acido nitrico e l'iponitrico, il cloro, gl'ipocloriti, il clorato di potassa ecc., operano sul solfato di protossido di ferro convertendolo in solfato di sesquiossido, ogni qualvolta si trovi presente una quantità d'acido solforico bastevole per saturare tutto il ferro convertito in sesquiossido.

Quando si fa reagire acido nitrico con solfato di protossido di ferro, scorgesi la soluzione tingersi tosto in bruno: questo fenomeno dipende da che l'acido nitrico operando la soprossidazione d'una parte del protossido di ferro, genera biossido d'azoto (AzO^2), il quale si combina con solfato di protossido non ancora soprossidato: il composto che ne risulta, e che ha la formola $4(FeO,SO^3)+AzO^2$, è instabile, e si decompone pel calore, con isvolgimento di biossido d'azoto. Il composto bruno sopraccennato, posto in contatto coll'aria, ne assorbe ossigeno, talchè il biossido d'azoto si cangia in acido nitrico, ed il

ferro si trova poi mutato in solfato di sesquiossido, e nitrato di sesquiossido.

Il solfato di protossido di ferro, per la sua tendenza a soprossidarsi, opera come corpo riducente sopra le soluzioni d'oro. Il cloruro d'oro è infatti decomposto e sollecitamente quando nella sua soluzione si versa soluzione di vetriolo verde; l'oro ne è precipitato; il ferro passa allo stato di solfato di sesquiossido e sesquicloruro.

Decomposto il solfato di protossido di ferro da un alcali caustico (potassa, calce), fornisce protossido di ferro, il quale per la sua grande tendenza a soprossidarsi, può farsi agente di riduzioni rimarchevoli. Così l'indaco azzurro si decolora, e si rende solubile nella calce e nella potassa, in presenza del protossido di ferro che la calce e la potassa precipitano nel bagno indigoforo dei tintori.

Il solfato di protossido di ferro non è decomposto dall'acido solfidrico, che per esso può condursi a gorgogliare senza che si ottenga pur traccia di solfuro di ferro. Causa di ciò è l'instabilità del solfuro di ferro in presenza dell'acido solforico e dell'acqua (v. §. 550). Sibbene è decomposto interamente il solfato medesimo dai monosolfuri alcalini (solfidrato d'ammoniaca, solfuro di potassio ecc.): il solfuro di ferro che questi generano nelle soluzioni di solfato di protossido di ferro si mostra in tal caso permanente, atteso che l'acido che lo decomporrebbe viene saturato dall'ossido alcalino (ammoniaca, o potassa ecc.), che si converte in solfato. Da ciò ci spieghiamo come il solfato di ferro sciolto nell'acqua possa servire a disinfettare i cessi, ed in generale le materie putride, dalle quali si svolge solfidrato di ammonica

$$FeO,SO^3+AzH^3,HS=AzH^3,HO,SO^3+FeS,$$

come il solfato di ferro (acque-madri residue dalla fabbricazione di questo sale) aggiunto al concime di stalla ne fissi l'ammoniaca convertendola in solfato ecc. Per questa medesima ragione il solfato di protossido di ferro venne impiegato alla purificazione del gas illuminante, da cui tuttavia esso non toglie quella parte d'acido solfidrico che non è in combinazione coll'ammoniaca.

Dalle proprietà e reazioni del solfato di protossido di ferro derivano molte applicazioni di questo sale, delle quali alcune già furono accennate, altre verranno descritte a misura che se ne offrirà l'occasione.

§. **781.** — Il solfato di protossido di ferro si combina facilmente col solfato di potassa e con quello d'ammoniaca, formando sali doppi.

SESQUIOSSIDO DI FERRO ED ACIDO SOLFORICO.
SOLFATO DI SESQUIOSSIDO DI FERRO $Fe^2O^3,3SO^3=2500$.

§. **782.**—Non è raro di trovare in natura nel regno minerale composti di sesquiossido di ferro e d'acido solforico. Ciò che dicemmo delle alterazioni alle quali va soggetto il bisolfuro di ferro in contatto dell' aria, e della conversione del solfato di protossido di ferro in solfato basico di sesquiossido di ferro, dà compiuta ragione della formazione dei minerali i quali si conoscono sotto i nomi di *neoplasia* o *solfato di ferro rosso*, di *pittizite* o *solfato di ferro ocraceo*, minerali i quali si formano nelle miniere di solfuro di ferro, e che rappresentano il solfato di sesquiossido di ferro, raramente puro (1), per lo più unito a solfato di protossido.

È facil cosa preparare artificialmente il solfato di sesquiossido di ferro: per ciò si prende una soluzione di solfato di protossido di ferro, a cui si aggiunge acido solforico (la metà di quanto già ne contiene il sale impiegato): la soluzione resa così fortemente acida si scalda, poi vi si aggiunge a poco a poco acido nitrico; tantochè rimane solfato di protossido da ossidarsi, l'acido nitrico reagisce fortemente sul sale, con isvolgimento di biossido d'azoto. La qual reazione cessa allorchè tutto il ferro passò allo stato di sesquiossido. L'addizione dell'acido solforico nella proporzione che abbiamo indicata è necessaria perchè si conseguisca solfato neutro di sesquiossido. Il che si deduce dalla seguente equazione:

$$2FeO,SO^3+O+SO^3=Fe^2O^3,3SO^3,$$

dalla quale si scorge che 2 eq. di solfato di protossido di ferro esigono 1 eq. d'ossigeno ed 1 eq. d'acido solforico, il quale unito ai 2 eq. del medesimo acido già contenuto in essi, basti a saturare i 2 eq. di ferro convertiti in 1 eq. di sesquiossido.

(1) Rammentiamo in questo luogo il solfato neutro di sesquiossido di ferro con 9 eq. di acqua $(Fe^2O^3,3SO^3),9HO$, che si trova nel Chilì bello e formato.

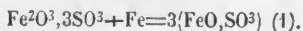
A vece dell'acido nitrico si può adoperare cloro, il quale si conduca a gorgogliare nella soluzione di solfato di protossido.

Si prepara direttamente il sale di cui discorriamo mescendo sesquiossido di ferro con acido solforico concentrato: il miscuglio si scalda spontaneamente: terminata la reazione, che si favorisce con moderato calore, si discioglie la massa nell'acqua: la soluzione è rossa: questa si evapora; il residuo si scalda a calore rosso nascente, con che se ne discaccia l'acido eccedente; resta una polvere bianca, che è il solfato neutro di sesquiossido di ferro, che si scioglie nell'acqua, tuttochè lentamente, e con lunga dimora in contatto di essa. La soluzione ha un colore rosso ranciato, e con lenta evaporazione fornisce il solfato di sesquiossido in una massa sciropposa solubile nell'acqua o nell'alcool.

La composizione del solfato neutro di sesquiossido di ferro, rappresentata dalla formola $Fe^2O^3,3SO^3$, si esprime in 100 dai numeri seguenti:

Sesquiossido di ferro	40,00
Acido solforico	60,00
	100,00

§. 783. — Il solfato di sesquiossido di ferro anidro è una polvere bianca, solubile, siccome dicemmo, nell'acqua; solubile nell'alcool, insolubile nell'acido solforico concentrato; ha sapore astringente, aspro; scaldato a calore rosso si decompone in acido solforico anidro che si svolge, e sesquiossido di ferro che rimane come residuo. La sua soluzione ha reazione acida alla carta di tornasole. Posta in reazione con ferro metallico, essa lo discioglie e si converte in una soluzione di solfato di protossido di ferro. La reazione non è accompagnata da sviluppamento d'idrogeno, se pure la quantità del ferro metallico impiegato non eccede il bisogno. Infatti basta ad ossidare il ferro aggiunto l'ossigeno del sesquiossido di ferro.

$$Fe^2O^3,3SO^3+Fe=3(FeO,SO^3) \quad (1).$$

(1) Si può ammettere che dalla reazione del solfato di sesquiossido di ferro sul ferro metallico, si sviluppi idrogeno per decomposizione dell'acqua, e che questo trovandosi in contatto col sesquiossido di ferro lo riduca a protossido. La reazione

Egualmente si comporta il solfato di sesquiossido di ferro col maggior numero dei metalli cui esso discioglie, ora alla temperatura ordinaria, ora colla bollizione. L'argento stesso reagendo a caldo con soluzione di sesquiossido di ferro si discioglie in solfato d'argento; se non che col raffreddamento nuovamente si precipita.

Se in una soluzione di solfato di sesquiossido di ferro si fa passare una corrente d'acido solfidrico gasoso, si osserva precipitarsi solfo, mentre il sale di ferro si converte in solfato di protossido con eccedenza d'acido solforico. 1 eq. di solfato di sesquiossido esige per questa sua mutazione 1 eq. d'acido solfidrico, con che si ha 1 eq. di solfo che si precipita; si ottengono 2 eq. di solfato di protossido di ferro, ed 1 eq. d'acido solforico libero

$$Fe^2O^3,3SO^3+HS=2(FeO,SO^3)+SO^3+S+HO.$$

La riduzione del solfato di sesquiossido di ferro in solfato di protossido può eziandio ottenersi quando colla sua soluzione si faccia reagire monosolfuro di ferro. La reazione è accompagnata da precipitazione di solfo, e procede senza svolgimento d'acido solfidrico purchè il sale sia neutro, od essendo esso acido non s'impieghi eccedenza di solfuro. Del che ci rende ragione la seguente equazione:

$$Fe^2O^3,3SO^3+FeS=3(FeO,SO^3)+S.$$

Il solfato di sesquiossido di ferro sciolto nell'acqua, ed a cui si aggiunga una soluzione di ferrocianuro di potassio, somministra immediatamente un precipitato d'azzurro di Berlino.

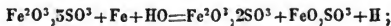
Non così se al ferrocianuro si sostituisce il ferricianuro di potassio: la soluzione in tal caso si conserva limpida; essa non fornisce precipitato azzurro che quando un corpo riducente venga a convertire, in parte od in tutto, il sale di sesquiossido in sale di protossido di ferro.

§. 784. — Il sesquiossido di ferro è capace di formare con l'acido

si esprimerebbe allora così

$$Fe^2O^3,3SO^3+Fe+HO=Fe^2O^3,2SO^3+FeO,SO^3+H;$$

e quindi

$$Fe^2O^3,2SO^3+H=2FeO,SO^3+HO.$$

Se non che pare ripugni l'ammettere che in una medesima reazione si decomponga l'acqua per tosto ricomporsi.

solforico molti sali basici di diversa composizione, dei quali qui rammentiamo i principali.

Una soluzione di solfato neutro di sesquiossido di ferro, collo stare in digestione sopra sesquiossido di ferro idratato si converte in un sale, la cui formola è $Fe^2O^3,2SO^3$, il quale perciò contiene $^1/_3$ meno d'acido solforico che il sale neutro.

Una soluzione di solfato neutro di sesquiossido di ferro allungata con acqua, tenuta lungo tempo in bollizione, fornisce un precipitato che per 3 eq. di sesquiossido di ferro contiene 1 solo eq. d'acido solforico $3(Fe^2O^3),SO^3$; il liquido ritiene in soluzione un solfato di sesquiossido di ferro con eccedenza d'acido solforicò.

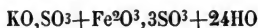
Una soluzione di solfato di protossido di ferro, abbandonata a sè in contatto dell'aria, assorbe ossigeno, e fornisce un precipitato la cui composizione si rappresenta dalla formola $2(Fe^2O^3),SO^3$.

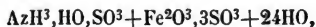
Rammentiamo ancora il solfato di sesquiossido di ferro basico che si prepara colla calcinazione del solfato di protossido di ferro, e la cui formola è Fe^2O^3,SO^3.

Tutti questi sali, sono capaci di disciogliersi in sufficiente quantità d'acido solforico, e mutarsi in solfato neutro di sesquiossido di ferro.

§. **785.** — Il solfato di sesquiossido di ferro è capace di contrarre combinazioni coi solfati di potassa e d'ammoniaca: tra i varii composti che emergono da queste combinazioni; rammentiamo specialmente quelli i quali corrispondono, quanto alla proporzione dei loro componenti, agli allumi neutri dei quali già dicemmo altra volta (§. 627).

L'allume di ferro o potassa

$$KO,SO^3+Fe^2O^3,3SO^3+24HO$$

e quello d'ammoniaca e sesquiossido di ferro

$$AzH^3,HO,SO^3+Fe^2O^3,3SO^3+24HO,$$

si formano nella preparazione degli allumi di potassa e d'ammoniaca, ogni qualvolta si adoprano materie prime che contengano sesquiossido di ferro. È facile il riconoscere la presenza del ferro negli allumi suddetti sciogliendone alquanto nell'acqua, ed instillando nel liquido così preparato qualche gocciola di ferrocianuro di potassio. La presenza del ferro, che si trova in tal caso allo stato di sesquiossido, si svela dall'immediata produzione di un più o meno sensibile precipitato azzurro (azzurro di Berlino, v. §. 768).

§. 786. — Il solfato di sesquiossido di ferro può combinarsi inoltre col solfato di protossido. I composti che ne emergono variano secondo il modo di procedere nella loro preparazione. Ci giova far qui speciale menzione di quello tra i composti suddetti, il quale si genera quando una soluzione di solfato di protossido di ferro si abbandona a libero contatto coll'aria, finchè cessi di formarvisi precipitato di solfato basico (§. 780, p. 561). Il liquido superstite a questa reazione è di colore rosso giallo-scuro, per l'evaporazione non fornisce cristalli, ma una massa sciropposa di colore bruno-scuro; la soluzione stessa, se vi si aggiunge potassa caustica, dà un precipitato il cui colore è nero, e differisce perciò dal colore bianco-verde del protossido, e dal colore rosso del sesquiossido di ferro. Il sale che sta sciolto in questa soluzione risulta da 1 eq. di solfato neutro di protossido, combinato con 1 eq. di solfato neutro di sesquiossido

$$FeO,SO^3+Fe^2O^3,3SO^3.$$

Esso potrebbe considerarsi come il solfato neutro dell'ossido magnetico di ferro, nel qual caso la sua formola dovrebbe modificarsi nella seguente: $Fe^3O^4,4SO^3$.

La soluzione di questo sale reagendo sopra ferro metallico, o sopra monosolfuro di ferro, o coll'acido solfidrico, si cangia in una soluzione di solfato di protossido di ferro.

OSSIDI DI FERRO ED ACIDO FOSFORICO. FOSFATI DI FERRO.

§. 787. — Il protossido di ferro può, per quanto sembra, combinarsi in varie proporzioni coll'acido fosforico. Si conoscono particolarmente il *fosfato neutro* $2(FeO),PO^5$, che si prepara disciogliendo ferro metallico nell'acido fosforico; la dissoluzione è accompagnata da sprigionamento d'idrogeno. Finchè v'ha eccedenza d'acido il sale rimane in soluzione; più tardi, e continuandosi la reazione, il sale neutro si depone sulle pareti del vaso.

Egualmente si produce questo fosfato quando si fa mescolanza di solfato di protossido di ferro e di fosfato di soda. Le soluzioni deb-

bono essere esenti d'aria. Il sale bianco si ossida all'aria e prende una tinta azzurrognola.

Si ottiene sottofosfato di ferro ($3(FeO)PO^5$) mescolando soluzione di solfato di protossido di ferro con fosfato di soda tribasico ($3(NaO)PO^5$). Questo fosfato esso pure è bianco al momento della precipitazione, e si colora in azzurro per l'azione dell'ossigeno.

Nel regno minerale s'incontrano fosfati di protossido di ferro i quali hanno analogia di composizione coi fosfati summenzionati. L'ossidabilità di questi sali fa sì che essi non si conservano bianchi, ma rapidamente si colorano in azzurro.

Trovansi in natura nel regno minerale fosfati di ferro fortemente tinti in azzurro, onde il nome di *azzurro di Berlino nativo*, col quale essi si designano molto impropriamente; essi sono probabilmente miscugli di fosfato di sesquiossido e fosfato di protossido.

§. **788.** — Si conoscono pure numerosi composti di acido fosforico e sesquiossido di ferro: essi si ottengono per via di doppia decomposizione di un sale a base di sesquiossido di ferro e di un fosfato. Basterà avere accennati questi composti, i quali d'altronde non hanno grande importanza nella chimica tecnica.

Giova tuttavia osservare che i fosfati di ferro si trovano ben sovente mescolati ai minerali di ferro, specialmente al *ferro limoso* al *sesquiossido idratato* ecc., che inoltre di tali composti se ne trovano nelle matrici (ganghe) di alcuni minerali di ferro; che finalmente tutti i fosfati di ferro, trattati ad elevata temperatura con carbone, si riducono e si convertono in fosfuri. Dal che si deduce che il ferraccio che si ricava da tali minerali contiene più o meno ragguardevole quantità di fosfuro di ferro, il quale si rinviene pure nel ferro fucinato che si ricava da tale ferraccio.

Ossidi di ferro ed Acido silicico.

§. **789.** — Il protossido ed il sesquiossido di ferro si combinano coll'acido silicico. La natura presenta essa pure silicati di questi ossidi in molti minerali.

Nel lavoro dell'affinamento del ferro, e nel trattamento dei mine-

rali ramosi e ferriferi ad un tempo (piriti ramose) si forma spesso un silicato di protossido di ferro la cui formola è $3FeO,SiO^3$.

È un composto di colore nero sommamente fusibile, solubile negli acidi i quali ne isolano l'acido silicico gelatinoso.

In una soluzione di solfato di protossido di ferro, le soluzioni dei silicati alcalini cagionano un precipitato di silicato di protossido di ferro.

Il protossido di ferro combinato con l'acido silicico s'incontra nei minerali conosciuti sotto i nomi di *diallagio*, *ipersteno*, *granato*, *pirosseno* ecc. Le scorie degli alti forni presentano spesso cristalli lamellari, di colore verde, poco fusibili, nei quali il protossido di ferro sta unito all'acido silicico.

Nei forni delle vetraie il protossido di ferro è quello appunto che colora in verde il vetro. Già dicemmo come il perossido di manganese aggiunto alla pasta del vetro verde lo decolori determinando la perossidazione del ferro (§. 661).

Il sesquiossido di ferro esso pure si combina in proporzioni variabili con l'acido silicico; la natura ci presenta molti silicati doppi nei quali si trova il silicato di sesquiossido di ferro unito ad altri silicati di calce, di magnesia ecc. Il vetro contenente piccola quantità di sesquiossido di ferro apparisce quasi incoloro: esso si colora in giallo più o meno carico quando contiene ragguardevole proporzione dell'ossido stesso.

Si conoscono pure composti d'acido silicico e di protossido e sesquiossido di ferro ad un tempo.

Leghe del ferro.

§. **790.** — Il ferro si può unire coi metalli potassio, sodio, calcio, magnesio; le leghe che ne risultano non hanno importanza veruna per l'industria.

Coll'alluminio il ferro si può puranche unire in una lega. Se si prende ferraccio molto ricco di carbonio (contenente da 5 a 6 $^0/_0$ di carbonio) e ridotto in polvere, e mescolato con allumina pura si scaldi in un crogiuolo fino a fusione, ed in tale stato si tenga per qualche tempo,

si otterrà una massa metallica bianca, fragile, a frattura granosa, la quale trattata con un acido potrà fornire oltre a 6 % d'allumina: evidentemente l'alluminio è qui ridotto dal carbonio del ferraccio, e tosto si allega al ferro. Faraday analizzando un acciaio proveniente da Bombay nell'India, a cui si dà il nome di *wootz*, vi rinvenne insieme alquanto silicio ed una notevole proporzione d'alluminio. Se si fondono insieme 70 parti d'acciaio di cementazione (§. 737) con 4 parti della lega di ferro ed alluminio soprammenzionata, si ottiene un acciaio che presenta i caratteri del buon acciaio indiano. Eguale risultamento si ottiene con 50 parti d'acciaio e 6,7 parti della lega suindicata. Questo acciaio è capace d'essere fucinato. Se dopo la fucinazione se ne intacca la superficie con un acido, questa si mostra marezzata di macchie bianche e scure. L'acciaio che possiede questa proprietà chiamasi *acciaio damascato*, perciocchè egli è in Damasco che si fabbricano lame di sciabole pregiatissime, le quali hanno il summenzionato carattere.

L'acciaio così preparato può fondersi, quindi sottoporsi nuovamente al lavoro della fucina senza che scompaia la sua proprietà di mostrarsi macchiato sotto l'azione degli acidi. Faraday opinò che questa apparenza dell'acciaio contenente la combinazione del ferro coll'alluminio, dipenda dal formarvisi, col raffreddamento succedente alla fusione, cristalli diversi dalla massa metallica in cui essi si trovano imprigionati; i quali cristalli per la fucinazione si stendono e si dilatano, e reagendo cogli acidi diversamente dalla massa circostante prendono per la loro azione diverso colore, e rendonsi così visibili sotto apparenza di macchie. Vedremo in altra occasione che l'acciaio ed il ferro uniti insieme somministrano una massa metallica, la quale presenta, come il *wootz*, la damascatura, senza che per ciò sia mestieri ricorrere alla lega di ferro ed alluminio.

§. **791.** — Il ferro non può unirsi in lega omogenea collo zinco per via di fusione: la temperatura a cui l'unione dei due metalli si effettuerebbe è più elevata di quella a cui lo zinco si converte in vapori. Se tuttavia s'introduce ferraccio in frantumi in un crogiuolo insieme con zinco, ed il miscuglio si tiene in fusione in un vaso ermeticamente chiuso, si può ottenere una lega omogenea, fragile e bianca.

Il ferro, la cui superficie sia bene avvivata, immerso in un bagno di zinco fuso, si copre di uno strato di questo metallo, che vi rimane

unito, non soltanto per aderenza meccanica, ma per vera chimica combinazione, la quale si opera sulla superficie di contatto dei due metalli.

Già dicemmo come col mezzo dello zincamento si protegga il ferro dall'ossidazione.

§. **792.** — Il ferro si unisce in lega col manganese, e la presenza di questo metallo ne modifica sensibilmente le proprietà. Il ferro proveniente dal carbonato di ferro manganesifero contiene manganese in più o meno ragguardevole proporzione; la presenza di questo metallo lo rende bianco, duro e fragile, e lo fa acconcio più che ogni altro alla fabbricazione dell'acciaio.

Cobalto Co=369.

§. **793.** — Il cobalto è un metallo che non si presenta in natura allo stato di purezza, sibbene combinato coll'arsenico, col solfo, od allo stato d'ossido in combinazione cogli acidi arsenico o solforico. A lui va quasi sempre associato il niccolo. Esso trovasi pressochè costantemente nelle pietre meteoriche, in compagnia col cromo e col ferro.

Dell'estrazione del cobalto dai suoi minerali diremo in altra occasione; è questa tuttavia un'operazione che raramente si eseguisce sopra grandi quantità di materia, essendochè il cobalto è metallo di cui poche ancora sono le applicazioni, e di cui il prezzo è considerevolmente elevato.

§. **794.** — Il cobalto è un metallo di colore bianco-grigio, simile, quanto all'apparenza, all'acciaio; quando è pulito ha bianchezza analoga a quella dell'argento: ha frattura granosa fina. È poco malleabile; è altrettanto difficile a fondersi quanto il ferro, e non è sensibilmente volatile. Il suo peso specifico è 8,5 all'incirca. È attratto dalla calamita, purchè tuttavia non contenga arsenico, nel qual caso la sua proprietà magnetica scompare. Non solo esso è attratto dalla calamita, ma è capace altresì di convertirsi in magnete permanente sotto l'influenza di un altro magnete.

Il cobalto non si altera pel contatto dell'aria, purchè asciutta; se l'aria è umida, copresi di uno strato d'ossido, ma lentamente: si os-

sida pure, ma con difficoltà pel riscaldamento in contatto coll'aria; ad elevatissima temperatura poi arde con fiamma rossa. Gli acidi solforico e cloridrico lo disciolgono lentamente e col soccorso del calore, con produzione d'idrogeno. L'acido nitrico lo discioglie ossidandolo. La dissoluzione del nitrato di cobalto è di colore rosso. Il cobalto si mostra in tutte queste maniere d'ossidazione meno tendent a combinarsi coll'ossigeno che nol sono il ferro e lo zinco.

Cobalto ed Ossigeno.

§. 795. — Si conoscono due gradi d'ossidazione del cobalto: il protossido ed il sesquiossido; questi poi sono capaci di contrarre combinazione tra loro onde emergono ossidi intermediarii.

Protossido di cobalto $CoO=469$.

§. 796. — Si genera quest'ossido quando il cobalto portato ad alta temperatura si ossida pel contatto dell'ossigeno. Egualmente si ottiene protossido di cobalto precipitando col mezzo di una soluzione di potassa la soluzione di nitrato o di cloruro di cobalto; il precipitato ha colore azzurro, cui perde per la bollizione alquanto continuata, tingendosi in violaceo o rosso sperco. In tale stato esso è combinato con acqua, la quale può esserne discacciata per opportuno riscaldamento in recipiente a cui l'aria non abbia accesso, affinchè esso non soffra soprossidazione. L'ossido anidro è di colore grigio di cenere.

Si può inoltre ottenere il protossido di cobalto anidro decomponendo il suo carbonato con opportuno riscaldamento; il prodotto così preparato è azzurro o grigio volgente all'azzurro.

La composizione del protossido di cobalto è rappresentata in 100 parti da

Cobalto	78,67
Ossigeno	21,33
	100,00

Dalla quale composizione si deduce che in esso 100 di ossigeno stanno in combinazione con 369 di metallo. L'equivalente pertanto del cobalto è il numero 369, e quello del protossido è=469, che si indica colla formola CoO.

§. 797. — Il protossido di cobalto è una base assai energica, e forma, combinandosi cogli acidi, sali i quali hanno in generale un colore o rosso o roseo. Alcune soluzioni di questi sali sono di colore roseo solo allorchè si trovano allungate con molt'acqua, e prendono colore azzurro, se si portano a certo grado di concentrazione. Simili mutazioni di colori mostrano alcuni di essi sali per cangiamenti di temperatura.

Il protossido di cobalto è capace di combinarsi colle basi, specialmente con quelle che sono dotate di maggior energia. Se si fonde potassa caustica mescolata con protossido di cobalto, si ottiene una massa omogenea di colore azzurro, in cui l'ossido di cobalto fa le parti di un acido: questo composto si scioglie senza alterazione in piccola quantità d'acqua: per addizione di maggior dose di sciogliente si decompone, e fornisce un precipitato di protossido. Se poi la soluzione medesima si lascia in contatto coll' aria, il protossido assorbe ossigeno e si precipita in sesquiosssido.

L'ammoniaca ed il carbonato di ammoniaca disciolgono il protossido di cobalto; le soluzioni sono colorate in rosso; la potassa non ne precipita l'ossido.

Speciale menzione si meritano le combinazioni del protossido di cobalto con la magnesia, coll'allumina e col protossido di zinco.

Se si prende magnesia, e sovr'essa si versano poche gocce di soluzione di nitrato di cobalto in modo da solo inumidirlo, quindi si scalda alla fiamma del cannello, o si calcina in un crogiuolo, la si scorge tingersi in roseo pallido. Questo colore, che è caratteristico della magnesia trattata nel modo sopraddetto, serve a distinguere questa base dalle altre che con essa si potrebbero confondere. È da notarsi che il colore roseo non si produce schietto se la magnesia contenga allumina, od altri ossidi metallici.

L'allumina bagnata con soluzione di nitrato di cobalto si colora in azzurro quando si sottopone alla calcinazione. Si può preparare il composto di allumina e d'ossido di cobalto (alluminato di cobalto) mescolando in un medesimo vaso soluzione di solfato di allumina e potassa, e soluzione di nitrato di cobalto, e precipitandone l'allumina

e l'ossido di cobalto con soluzione di potassa. Il precipitato che si consegue si lava accuratamente, poi seccato s'introduce in un crogiuolo e vi si calcina fortemente. Il colore dell'allumina preparata in questa maniera riesce schietto azzurro quando la soluzione di nitrato di cobalto è pura; la presenza del ferro e del niccolo nuoce alla purezza della tinta, la cui gradazione è più o meno intensa in ragione della proporzione d' ossido di cobalto relativamente all' allumina, e che può paragonarsi quanto al suo tono all' azzurro d'oltremare.

Di questa reazione si valgono i chimici per distinguere l'allumina dalle altre basi colle quali essa potrebbe confondersi. Per ciò si prende una piccola porzione di allumina, si umetta con soluzione di nitrato di cobalto, e si scalda alla fiamma del cannello. È mestieri che l'allumina non contenga ossidi metallici che si colorino in modo speciale al cannello.

Quando si opera sopra minerali fusibili, è necessario pure evitare un troppo forte riscaldamento che potrebbe cagionare la fusione della materia che si esplora (silicati fusibili), nel qual caso potrebbe mostrarsi la colorazione in azzurro senza che si trovi allumina.

La combinazione di protossido di cobalto e protossido di zinco si prepara come la precedente, precipitando con un alcali un miscuglio di nitrato di cobalto e di un sale di zinco il quale sia affatto esente da ferro. Si lava il miscuglio dei due ossidi; poi si essicca e si calcina. Si ottiene una polvere colorata in bel verde, che dal nome del suo inventore si chiama *verde di Rinmann*. Questo composto sarebbe più spesso impiegato nella pittura e nell'arte del coloraio se troppo alto non ne fosse il prezzo.

§. 798. — Il protossido di cobalto possiede finalmente un carattere distintivo nel suo modo di comportarsi per via secca cogli acidi borico, fosforico, silicico, ed in genere coi corpi vetrosi: fuso con essi li colora in azzurro.

La potenza colorante di quest'ossido è grandissima, talchè un'esilissima quantità di esso, fusa con una ragguardevol massa di vetro bianco comune, ad esempio, basta a dargli una bellissima tinta azzurra: se grande è la quantità dell'ossido, il vetro si colora così intensamente da apparir nero. Si strugga alla fiamma del cannello sopra un filo di platino alquanto vetro di borace, alla perla bianca si faccia aderire pochissima quantità di ossido di cobalto, poi si ri-

ponga nella fiamma del cannello. L'ossido si discioglierà nel vetro di borace, e lo colorerà in azzurro; la tinta, se troppo scura, non si potrà riconoscere che ponendo la perla tra l'occhio ed un raggio di viva luce. Il colore azzurro dei vetri colorati col protossido di cobalto apparisce violaceo alla luce della candela, e talvolta, se è debole, prende una gradazione verso il rosso. Egli è per la proprietà accennata che il protossido di cobalto s'impiega nell'arte vetraria per ottenere vetri colorati, e nella pittura sopra il vetro o la porcellana. Il colore *smaltino* di cui si fa uso nell'arti del coloraio, del verniciatore, ecc. è un vetro tinto in azzurro dal protossido di cobalto.

SESQUIOSSIDO DI COBALTO. Co^2O^3=1038.

§. **799.** — Il protossido di cobalto precipitato di recente (idrato di protossido), posto in contatto con soluzione d'ipoclorito di potassa o di soda si converte in sesquiossido. Questo prodotto si ottiene eziandio quando si calcina il nitrato di cobalto (protossido) a calore rosso nascente, e si mantiene a questa temperatura finchè tutto l'acido nitrico si trovi discacciato, ed il residuo siasi convertito in una massa bigia. Finalmente si prepara il medesimo sesquiossido di cobalto precipitando con soluzione d'ipoclorito di calce una soluzione di protocloruro di cobalto. In tutti questi procedimenti il protossido nell'isolarsi si trova in contatto con corpi ossidanti (acido nitrico che si decompone, ipoclorito) e prende ancora nuova proporzione di ossigeno, convertendosi in sesquiossido.

Il sesquiossido di cobalto si compone in 100 parti da

Cobalto	71,10
Ossigeno	28,90
	100,00

Onde si deduce che in esso 2 eq. di cobalto stanno in combinazione con 3 eq. di ossigeno. La sua formola è perciò Co^2O^3, analoga

a quella del sesquiossido di ferro, del sesquiossido di manganese, ecc.

Il sesquiossido di cobalto preparato per via umida è una polvere bruna di colore di terra d'ombra. Secco (anidro) è nero. Sottoposto all'azione del calore si decompone perdendo ossigeno, e si converte in un ossido intermediario, la cui composizione è analoga a quella dell'ossido di ferro magnetico, o dell'ossido rosso di manganese (Co^3O^4). Per più forte calore si può ancora discacciarne nuovo ossigeno e portarlo a grado inferiore di ossidazione senza tuttavia mutarlo in protossido.

§. **800.** — Il sesquiossido di cobalto si comporta come una base salificabile. Esso si combina cogli acidi, ma forma composti instabili, dai quali ben presto si sprigiona ossigeno, talchè essi si convertono in sali a base di protossido.

Le soluzioni dei suoi sali hanno colore bruno: la soluzione di sesquicloruro, bruna essa pure, si decompone quando si scalda, perde cloro e si cangia in protocloruro. L'azione della luce opera sopra i sali di sesquiossido di cobalto come fa il calore. L'acido ossalico discioglie il sesquiossido di cobalto con isvolgimento d'acido carbonico, prodotto dal combinarsi di una parte dell'ossigeno del sesquiossido con acido ossalico. In generale i corpi organici posti a reagire con sali a base di sesquiossido di cobalto ne tolgono ossigeno, e li riducono in sali di protossido. L'acido acetico è il migliore disciogliente del sesquiossido di cobalto; la soluzione è intensamente colorata in giallo; poche goccie di essa, se concentrata, bastano a tingere sensibilmente una ragguardevole quantità d'acqua. La luce diretta converte l'acetato di sesquiossido in acetato di protossido.

§. **801.** — Il sesquiossido di cobalto può combinarsi col protossido in diverse proporzioni. Già dicemmo come il sesquiossido, sottoposto all'azione del calore, perda una parte del suo ossigeno, e si converta in un ossido intermediario Co^3O^4, la cui composizione si può considerare come risultante da 1 eq. di protossido combinato con 1 eq. di sesquiossido (CoO,Co^2O^3). Un analogo composto si forma quando il protossido precipitato di recente si lascia in contatto dell'aria. Esso in tal caso si colora in verde pallido. Questa mutazione del protossido in ossido intermediario, si fa più rapidamente allorchè esso trovasi contemporaneamente in contatto con soluzione di potassa e coll'aria, o coll'ossigeno.

Un altro ossido intermediario di cobalto si ottiene quando si scalda a forte colore rosso il sesquiossido. La sua composizione si esprime colla formola Co^6O^7, e si può considerare come un composto di 4 eq. di protossido, ed 1 eq. di sesquiossido. $Co^6O^7 = 4CoO + Co^2O^3$.

Cobalto e Solfo.
Protosolfuro di Cobalto. CoS=369.

§. **802.** — Si combinano direttamente il solfo ed il cobalto con fenomeni di combustione. La temperatura si eleva in questa reazione a segno che il solfuro passa a fusione.

Un eq. di metallo prende in combinazione 1 eq. di solfo: ne risulta un composto che in 100 parti contiene

Cobalto	64,85
Solfo	35,15
	100,00

ed ha la formola CoS.

Quando si conduce una corrente di gas solfidrico a gorgogliare in una soluzione di un sale neutro a base di protossido di cobalto, si ottiene in principio della reazione una parte del metallo precipitato allo stato di protosolfuro: la precipitazione si arresta quando il liquido ha acquistato una notevole acidità; il solfuro di cobalto infatti è decomposto dagli acidi con isvolgimento d'acido solfidrico. In una soluzione di un sale di cobalto a cui siasi aggiunto un'eccedenza di acido, l'acido solfidrico non cagiona verun precipitato. Tuttavia l'acetato di cobalto diluito con molt'acqua è quasi interamente decomposto dall'acido solfidrico: il cobalto ne è precipitato in massima parte.

Le soluzioni dei sali a base di protossido di cobalto sono interamente precipitate dalle soluzioni dei monosolfuri alcalini, è del solfidrato di ammoniaca.

Il protosolfuro di cobalto ottenuto per via secca è di colore giallo-bigio, ha splendore metallico e struttura cristallina. Il solfuro mede-

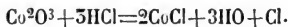
simo ottenuto per precipitazione, è una polvere di colore nero schietto, insolubile nei solfuri alcalini, ma che si scioglie quando si pone in macerazione con soluzione di potassa caustica.

§. **803**. — Si conoscono altri solfuri di cobalto, dei quali uno è il sesquisolfuro Co^2S^3, l'altro il bisolfuro CoS^2. Il sesquisolfuro si trova, tuttochè raramente, in natura, e si conosce sotto il nome di *coboldina* o *cobalto solforato*.

Il cobalto si trova spesso in natura combinato col solfo e coll'arsenico ad un tempo, nel minerale chiamato *smaltina* o *cobalto arsenicale*, che è il minerale più utile per l'estrazione di questo metallo, e per la fabbricazione dei suoi preparati.

Cobalto e Cloro.
Protocloruro di cobalto. CoCl=812.

§. **804**. — Si discioglie lentamente il cobalto nell'acido cloridrico con isvolgimento d'idrogeno; il prodotto ne è protocloruro. Questo medesimo composto si ottiene quando si discioglie protossido o sesquiossido di cobalto nell'acido cloridrico. Nel secondo caso la reazione ha luogo con isvolgimento di cloro

$$Co^2O^3+3HCl=2CoCl+3HO+Cl.$$

La soluzione è colorata in rosso: se tuttavia essa contenesse una eccedenza d'acido, o se, essendo concentrata, se ne elevasse la temperatura, essa prenderebbe un colore azzurro. La soluzione di cloruro di cobalto contenente cloruro di niccolo o di ferro, riscaldata, si colora in verde. Il protocloruro di cobalto si può ottenere da una soluzione concentrata in cristalli, i quali sono anidri e di colore azzurro.

Il sale rosso, quando si scalda ad alta temperatura, perde acqua, ed una porzione d'acido cloridrico, e si converte in cloruro basico, il quale per maggior calore si risolve in ossido di cobalto fisso, ed in cloruro che si sublima.

Se la medesima operazione si fa sopra cloruro di cobalto a cui sia misto cloruro di niccolo o di ferro, il colore del sale diventa verde. Su questa proprietà si fonda un'applicazione del protocloruro di co-

balto, di cui basterà dire poche parole. Se si scrivono caratteri sopra carta bianca con soluzione di protocloruro di cobalto contenente cloruro di ferro, i caratteri riusciranno invisibili a temperatura ordinaria, attesa la debolezza della tinta rosea della soluzione impiegata: ma se il foglio scritto si espone all'azione del calore, si vedranno apparire sovr'essa i caratteri colorati in verde (1): abbandonando quindi il foglio al raffreddamento, si vedranno nuovamente scomparire i caratteri, i quali si potranno ripristinare con nuovo riscaldamento. La ragione di questo fatto sta nel deidratarsi pel calore il cloruro di cobalto, e nel ripigliar l'acqua che esso fa quando resta alla temperatura ordinaria esposto all'aria umida.

La soluzione pertanto di protocloruro di cobalto (misto con cloruro di ferro) può servire a modo d'inchiostro verde; e poichè i caratteri tracciati con essa possono farsi ora visibili, ora no, così le si diede il nome d'*inchiostro simpatico*, con cui si indicano tutte in generale quelle preparazioni col mezzo delle quali una scrittura può rendersi ora apparente, ora invisibile. Badisi che se i caratteri scritti con la soluzione soprammenzionata si sottopongono a troppo forte riscaldamento, i caratteri appaiono poi neri per decomposizione del protocloruro che si converte in ossido, nè più scompaiono pel raffreddamento.

PROTOSSIDO DI COBALTO ED ACIDO NITRICO.
NITRATO DI COBALTO. $CoO,AzO^5=1144$.

§. **805.** — Si prepara questo sale disciogliendo cobalto nell'acido nitrico. Cristallizza in prismi di colore rosso, deliquescenti, sommamente solubili nell'acqua, i quali scaldati fondonsi nella loro acqua di cristallizzazione, poi si decompongono perdendo gli elementi dell'

(1) Se la soluzione fosse di puro cloruro di cobalto, i caratteri riuscirebbero di colore azzurro schietto. Tal soluzione non si adopera mai ad uso di inchiostro, attese le difficoltà che si incontrano col prepararla. Si impiega bensì comodamente la soluzione di cloruro di cobalto impuro, che si prepara disciogliendo nell'acido cloridrico il minerale di cobalto più comune, l'arseniuro e solfoarseniuro, sottoposto alla calcinazione all'aria, e contenente ossidi di niccolo e di ferro.

acido nitrico: rimane come residuo, sesquiossido di cobalto, il quale tuttavia per un più forte riscaldamento si muta in protossido.

Del nitrato di cobalto si valgono i chimici per la preparazione del protossido di cobalto, e dei suoi composti insolubili, e per riconoscere la presenza della magnesia, dell'allumina e dello zinco.

Si compone il nitrato di cobalto di

Protossido di cobalto	41,00
Acido nitrico	59,00
	100,00

La sua formola è CoO,AzO^5.

Protossido di cobalto ed Acido solforico.
$CoO,SO^3=969$.

§. **806**. — Questo sale si può ottenere in più modi: o trattando il cobalto metallico con acido solforico e col soccorso del calore (il metallo si discioglie con isvolgimento d'idrogeno): ovvero disciogliendo il protossido di cobalto nell'acido solforico. Può questo sale ottenersi cristallizzato in prismi di colore rosso nei quali si contiene acqua di cristallizzazione, che sono assai solubili nell'acqua, e si sfioriscono stando esposti all'aria.

Il sale anidro si compone giusta la formola CoO,SO^3 da

Protossido di cobalto	48,40
Acido solforico	51,60
	100,00

I suoi cristalli contengono 6 eq. d'acqua (CoO,SO^3+6HO), e si compongono da

Solfato di cobalto anidro . . .	58,94
Acqua	41,06
	100,00

Questo sale è capace di combinarsi con ossido di cobalto, e genera un sale basico $3(CoO),SO^3+3HO$ (1). Questo trovasi in natura nel regno minerale, e si distingue dai mineralogi sotto il nome di *Rhodhalosa*, o *cobalto solfatato*, o *vitriolo rosso*; esso s'incontra nelle miniere cobaltifere, e forma uno strato rosso da cui si copre l'arseni-solfuro di cobalto.

Ossido di cobalto ed Acido fosforico. Fosfato di cobalto. $2(CoO)PO^5=1838$.

§. 807. — Si prepara questo sale precipitando con fosfato di soda una soluzione di nitrato di cobalto o di cloruro di cobalto. È una polvere insolubile, di colore rosso analogo a quello dei fiori di pesco, solubile in un'eccedenza d'acido fosforico, che sottoposta alla calcinazione diventa azzurra.

Si compone questo sale in 100 parti da

Ossido di cobalto	51,03
Acido fosforico	48,97
	100,00

onde la sua formola $2(CoO),PO^5$.

Se si mesce intimamente questo sale con 8 volte il suo peso d'allumina gelatinosa purissima precipitata di recente, ed il miscuglio, dapprima seccato a moderato calore, s'introduce in un crogiuolo, e vi si calcina al calore rosso di ciliegia per mezz'ora all'incirca, si ottiene una massa azzurra, di tinta brillante simile a quella dell'oltremare, a cui si dà il nome di *azzurro di Thenard*, o di *azzurro di cobalto*.

Già dicemmo che una simile sostanza azzurra si ottiene decomponendo con un alcali un miscuglio d'allume e di nitrato di cobalto, e calcinando il precipitato (§. 797). Questa materia colorante pregevole

(1) Si conosce una varietà di questo sale, la cui composizione si esprime dalla formola $2(CoO)SO^3+9HO$.

per la bellezza della sua tinta, si adopera come colore dai pittori, e dai coloristi e verniciatori, ma ha poco corpo a motivo della sua trasparenza, e per questo lato fa meno buona prova che l'oltremare.

Protossido di cobalto ed Acido silicico.
Silicato di cobalto.

§. **808**. — Già dicemmo che le sostanze vetrose, fuse con protossido di cobalto, si colorano in azzurro. Se si fonde in un crogiuolo del vetro bianco, a cui siasi aggiunto alquanto protossido di cobalto, si ottiene un vetro di colore azzurro più o meno scuro secondo la proporzione dell'ossido impiegato.

Si prepara un silicato di protossido di cobalto, ad uso dei pittori sopra la porcellana, precipitando una soluzione di nitrato di cobalto con una soluzione di silicato di potassa (vetro solubile) v. §. 446). È necessario che la soluzione di nitrato di cobalto non contenga nitrato di sesquiossido di ferro.

I fabbricanti di carte stampate, i decoratori d'appartamenti, coloristi ecc., adoperano un vetro azzurro, colorato coll'ossido di cobalto, che si conosce in commercio sotto il nome di *smaltino*. Questo si fabbrica in grande in Sassonia ed in altre regioni dell'Alemagna, col mezzo dell'arseniuro di cobalto, siccome diremo a suo tempo. È un colore inalterabile all'aria, e resistente ad alte temperature, purchè non si trovi in presenza di materie riducenti.

Leghe di cobalto.

§. **809**. — Si unisce facilmente per fusione il cobalto col ferro. La lega che ne risulta è dura, ed è attratta dalla calamita. Quanto all' influenza che il cobalto può esercitare sulle qualità del ferro, non è cosa ancora determinata. Difficile riesce poi l'unire il cobalto allo zinco; causa, probabilmente, la differenza tra i punti di fusione dei due metalli, e la volatilità dello zinco.

NICCOLO. Ni=369.

§. **810.** — Il niccolo è un metallo che per le sue proprietà grandemente si assomiglia al cobalto, col quale ben sovente si trova associato.

Poco abbondante in natura, esso s'incontra nel regno minerale specialmente combinato coll'arsenico, col solfo o con ambidue questi corpi; talvolta col solfuro d'antimonio: allo stato d'ossido esso si rinviene pure combinato con l'acido arsenico: finalmente le pietre meteoriche contengono per lo più di questo metallo, associato al cobalto, al ferro, al cromo ecc.

Si estrae il niccolo per uso delle arti dai suoi minerali con procedimenti dei quali diremo in altra occasione. Per uso dei laboratorii si può ridurre l'ossido di niccolo, scaldandolo convenientemente sia in una corrente di gas idrogeno secco, sia in mescolanza con carbone.

§. **811.** — È il niccolo dotato di colore bianco quasi argentino, di bello splendore metallico; è duro, malleabile tanto a caldo quanto a freddo, e duttile assai purchè non contenga arsenico. La sua densità è 8,279 (1). Esso è quasi altrettanto refrattario quanto il manganese; è magnetico come il ferro, ed è dotato di forza coercitiva come l'acciaio, è cioè capace non solo di magnetizzarsi sotto l'influenza d'una calamita o della corrente elettrica, ma di conservare la virtù magnetica, tuttochè si sottragga alle influenze che vi svilupparono il magnetismo.

Il niccolo è, alla temperatura ordinaria, inalterabile all'aria; ma ad elevata temperatura è capace di combinarsi con l'ossigeno, ed in esso ardere nella stessa maniera in cui arde il ferro.

Il niccolo si discioglie negli acidi solforico (allungato con acqua) e cloridrico, con isvolgimento d'idrogeno; la dissoluzione procede tuttavia lenta assai. L'acido nitrico lo discioglie convertendolo in ossido ed in nitrato.

Le dissoluzioni dei sali di questo metallo sono verdi.

(1) Secondo Tupputi il niccolo ridotto col mezzo del carbone ha densità =8,38, colla fucinazione prende una densità =8,82.

Questo metallo sarebbe fecondo di molte applicazioni se più abbondante esso fosse in natura, e se costosa non riuscisse la sua preparazione; esso fa parte di alcune leghe delle quali diremo a suo tempo.

Niccolo ed Ossigeno.
Protossido di niccolo. NiO=469.

§. **812.** — Si può combinare il niccolo con l'ossigeno in tre proporzioni diverse, onde emergono tre ossidi distinti, il protossido NiO, il sesquiossido Ni^2O^3, ed il perossido, di cui non si conosce con precisione la composizione. Il primo di questi tre composti merita una speciale considerazione; esso è la base di tutti i sali di niccolo.

Il protossido di niccolo si può preparare in più guise. Anidro esso si conseguisce quando si fonde un miscuglio di nitrato di potassa e di niccolo metallico. Il nitrato di niccolo decomposto per mezzo del calore, fornisce altresì il protossido anidro. Questo è una polvere di colore grigio-scuro, che non è magnetica, che si discioglie facilmente negli acidi, ma è insolubile negli alcali caustici.

Quando ad una soluzione di cloruro di niccolo, o di un altro sale a base di protossido di questo metallo, si aggiunge un'eccedenza di soluzione di potassa o di soda caustica, se ne precipita il protossido di niccolo allo stato d'idrato, sotto forma di un precipitato assai voluminoso, di colore verde chiaro. Se questo si lava accuratamente per esportarne le ultime tracce dell'alcali impiegato per la precipitazione, poi si sottopone alla calcinazione, si converte in protossido anidro.

La composizione di quest'ossido è tale che in 100 parti esso contiene:

Niccolo	78,67
Ossigeno	21,33
	100,00

dal che si deduce che in esso 100 in peso d'ossigeno stanno combinati con 369 di metallo. L'equivalente adunque del niccolo espresso

dal simbolo Ni sarà =369, e la formola del suo protossido sarà NiO, corrispondente al suo equivalente =469 (1).

L'idrato di protossido di niccolo contiene per 1 eq. d'ossido 1 eq. d'acqua: onde la sua composizione in 100:

Protossido di niccolo	80,65
Acqua.	19,35
	100,00

e la sua formola NiO,HO.

§. **813.** — Il protossido di niccolo precipitato di recente è solubile nell'ammoniaca. Se perciò ad un sale di niccolo si aggiunga un eccesso d'ammoniaca, il precipitato che si produce in sulle prime si ridiscioglierà: la soluzione che in tal modo si ottiene ha un colore azzurro. La potassa, la soda, la barita e la stronziana ne precipitano l'ossido.

Precipitando l'ossido di niccolo con ammoniaca in presenza d'altro ossido precipitabile esso pure da questa base, si conseguisce un precipitato, in cui l'ossido di niccolo è, almeno in parte, unito all'altro ossido contemporaneamente isolato. L'ossido di niccolo ha tendenza ad unirsi colle basi; colle più deboli fa le parti di base, colle più energiche si comporta come un acido. I composti che risultano da queste unioni non hanno tuttavia molta stabilità: alcuni si decompongono colla sola lavatura, come ad esempio quello che il detto ossido forma colla potassa.

L'ossido di cui discorriamo si riduce facilmente col mezzo dell'idrogeno, alla temperatura del calore rosso. Misto con carbone e scaldato in un buon fuoco di fucina esso si riduce a niccolo metallico e si fonde in un regolo. In questa operazione una parte del carbonio si unisce al niccolo e ne facilita la fusione; il metallo in tal caso disciogliendosi nell'acido cloridrico lascia un residuo nero di carbone sommamente diviso.

§. **814.** — Dicemmo che si ottiene il protossido di niccolo colla calcinazione del nitrato: se tuttavia la temperatura a cui si eseguisce

(1) L'equivalente del niccolo è eguale a quello del cobalto, e differisce di poco dagli equivalenti del ferro e dal manganese. È questo fatto in armonia coll'analogia che si osserva tra questi metalli quanto alla loro indole chimica.

questa operazione non è molto elevata, il prodotto che si ottiene è il sesquiossido di niccolo, ossia un composto di 2 eq. di metallo e 3 eq. d'ossigeno, la cui formola è perciò Ni^2O^3. Egualmente si produce il sesquiossido di niccolo facendo digerire protossido di niccolo entro acqua di cloro, od entro soluzione di un ipoclorito. È una polvere nera, la quale per l'azione del calore perde ossigeno e si converte in protossido; che per l'azione degli acidi solforico e nitrico si risolve in ossigeno, ed in protossido che si salifica dall'acido; che finalmente si discioglie nell'acido cloridrico con isvolgimento di cloro.

L'ammoniaca reagendo sopra il sesquiossido di niccolo lo riduce a protossido, cedendo del suo idrogeno; la reazione è accompagnata da svolgimento d'azoto.

Niccolo e Solfo.

Monosolfuro di niccolo. $NiS=369$.

§. **815.** — Quando si fa giungere una corrente d'acido solfidrico in una soluzione di un sale neutro a base di protossido di niccolo, si ottiene tosto un precipitato, che è il monosolfuro o protosolfuro di niccolo. La precipitazione si continua fintantochè il liquido ha acquistato una forte acidità, al qual punto essa si sospende. Causa di ciò è l'instabilità del solfuro di niccolo, il quale si decompone per l'azione degli acidi energici in presenza dell'acqua, imitando in ciò i monosolfuri di zinco, di cobalto ecc. Se però l'acido che si trova combinato coll'ossido di niccolo è debole, quale ad esempio l'acido acetico, la precipitazione riesce compiuta. In una soluzione di un sale a base di ossido di niccolo, resa fortemente acida per eccedenza d'acido solforico o cloridrico, l'acido solfidrico non genera verun precipitato. I monosolfuri alcalini precipitano interamente l'ossido di niccolo in monosolfuro dalle soluzioni dei suoi sali neutri; un eccesso di precipitante ridiscioglie il solfuro.

Il monosolfuro ottenuto sia coll'acido solfidrico, sia con un solfuro alcalino, è una polvere di colore bruno-nero.

Per via secca si può facilmente ottenere il monosolfuro di niccolo facendo reagire niccolo metallico con solfo a caldo; la combinazione

si effettua con isvolgimento di luce. Egualmente si ottiene questo prodotto scaldando insieme protossido di niccolo e solfo. Il prodotto che si genera per queste maniere di reazioni è di colore giallo-bigio, ha splendore metallico, è attratto dalla calamita. A calore rosso si decompone.

Trovasi in natura il monosolfuro di niccolo nel minerale che chiamasi *Harkise* o *pirite capillare*, da alcuni *niccolo solforato*, da altri *niccolo nativo*. Sostanza assai rara, che si rinviene in forma di piccoli filamenti capillari, onde il suo nome di *pirite capillare* (*Haarkiese* dei tedeschi).

La composizione di questo solfuro risulta da 1 eq. di niccolo, ed 1 eq. di solfo, onde la sua formola NiS: la sua composizione in 100 parti risulta da

Niccolo	64,85
Solfo	35,15
	100,00

Il monosolfuro di niccolo è fusibile a calore elevato; trattato con acido solforico o cloridrico vi si discioglie lentamente con isvolgimento d'acido solfidrico. Coll'acido nitrico si ossida e si converte in solfato.

§. **816**. — Si conoscono due altri solfuri di niccolo. Uno che vien detto *sottosolfuro*, più fusibile del precedente, ed in cui 2 eq. di niccolo stanno combinati con 1 eq. di solfo; onde la sua formola Ni^2S. L'altro, il *bisolfuro* NiS^2, il quale si trova in natura nel regno minerale combinato col biarseniuro di niccolo nel minerale che ha nome *niccolo grigio* o *miniera bianca di niccolo* (*Weisses nickelerz* dei Tedeschi).

Niccolo e Cloro.

Protocloruro di niccolo. NiCl=812.

§. **817**.—Si prepara questo composto disciogliendo nell'acido cloridrico sia il niccolo metallico, sia il protossido di niccolo: evaporando la soluzione a conveniente concentrazione ed abbandonandola a sè, se ne ricavano cristalli di cloruro idratato, di colore verde smeraldo,

che si sfioriscono nell'aria secca, e si mostrano deliquescenti nell'aria umida. Questi cristalli sono poco solubili nell'alcoole, perdono la loro acqua di cristallizzazione per conveniente riscaldamento, e si colorano in giallo.

Il cloruro anidro si forma direttamente allorchè sopra niccolo in polvere e scaldato a rosso debole si conduce una corrente di gas cloro secco. La combinazione è accompagnata da incandescenza del metallo, il quale si converte in una massa giallo-dorata, costituita da un agglomeramento di pagliuole cristalline brillanti.

Il cloruro anidro di niccolo si compone in 100 parti da

Niccolo	45,44
Cloro	54,56
	100,00

dalla quale composizione si deduce che in esso 1 eq. di cloro =443 sta unito con 1 eq. di niccolo =369, onde la sua formola NiCl.

La soluzione di cloruro di niccolo ha colore verde.

Il cloruro di niccolo anidro si volatilizza al calore rosso nascente.

Una soluzione non concentrata di cloruro di niccolo può servire come inchiostro simpatico. Se infatti si segnano con essa caratteri sulla carta questi non saranno visibili perchè troppo debole è la tinta della soluzione impiegata; ma la scrittura apparirà manifesta in caratteri di colore giallo quando la carta si scaldi alquanto, in modo da evaporar l'acqua d'idratazione del cloruro di niccolo. Se dopo ciò si abbandona ancora la carta a sè in contatto dell'aria umida si vedranno scomparire nuovamente i caratteri per l'avvenuta idratazione del sale. Se la soluzione di cloruro di niccolo contiene anche pochissimo cloruro di cobalto, la scrittura prende pel calore una tinta verde.

Il cloruro di niccolo può combinarsi coll'ammoniaca. Il prodotto è solubile nell'acqua, e fornisce una soluzione azzurra.

PROTOSSIDO DI NICCOLO ED ACIDO NITRICO.
NITRATO DI NICCOLO. NiO,AzO^5=1144.

§. **818**. — Si prepara questo sale disciogliendo il niccolo od il suo ossido nell'acido nitrico. La soluzione può coll'opportuna concentrazione somministrare cristalli, i quali hanno forma di prismi a 6 facce, contengono acqua di cristallizzazione, e si sciolgono in 2 volte il loro peso d'acqua; questi cristalli a somiglianza di quelli di cloruro di niccolo, sono efflorescenti nell'aria secca, e deliquescenti nell'aria umida.

Il nitrato di niccolo anidro ha la seguente composizione:

Ossido di niccolo	41,00
Acido nitrico	59,00
	100,00

onde la sua formola NiO,AzO^5.

I cristalli contengono 6 eq. d'acqua di cristallizzazione; la loro composizione perciò si esprime dalla formola NiO,AzO^5+6HO ed in 100 parti da

Nitrato di niccolo	62,89
Acqua	37,11
	100,00

Scaldato gradatamente il nitrato di niccolo perde dapprima l'acqua d'idratazione, quindi si decompone, e si converte in sesquiossido (Ni^2O^3), il quale per ulteriore riscaldamento si cangia in protossido.

PROTOSSIDO DI NICCOLO ED ACIDO SOLFORICO.
SOLFATO DI NICCOLO. NiO,SO^3=969.

§. **819**. — Il niccolo metallico si discioglie nell'acido solforico allungato con acqua sotto l'influenza del calore, con isvolgimento d'idrogeno. Il prodotto è il solfato di protossido di niccolo.

Il medesimo sale si ottiene più facilmente facendo reagire l'acido solforico coll'ossido di niccolo.

In ambidue i casi si conseguisce una soluzione di colore verde intenso, da cui si ottengono cristalli di colore verde smeraldo, nei quali si contiene acqua di cristallizzazione. La forma dei cristalli varia secondo la temperatura a cui essi si depongono. Se la cristallizzazione si effettua al di sotto di $+15^{\circ}$ essi si conformano in prismi: a temperatura superiore all'accennata essi vestono la forma di ottaedri a base quadrata.

Alla differenza nella forma va unita una differenza nella composizione, essendochè i cristalli prismatici contengono 7 eq. d'acqua; i cristalli ottaedrici non ne contengono che 6. I cristalli prismatici esposti alla luce del sole si alterano e da trasparenti si fanno opachi; e ciò per cangiamento di forma che in essi avviene; la loro massa si riempie di piccoli ottaedri.

Ambidue gli idrati, scaldati gradatamente, perdono la loro acqua di cristallizzazione e diventano bianchi.

Il solfato di niccolo si può combinare coll'ossido di niccolo e generare un solfato basico: esso si combina pure coi solfati delle basi alcaline formando sali doppi.

Si compone questo sale anidro da

Ossido di niccolo	48,40
Acido solforico	51,60
	100,00

Leghe di niccolo.

§. **820.**—Il niccolo si può unire ad alcuni dei metalli che abbiamo precedentemente studiati. Meritano speciale considerazione le leghe di niccolo e zinco, e di niccolo e ferro. La prima di color bianco, fragile, è impiegata nella fabbricazione della lega ternaria di rame,

zinco e niccolo che chiamasi *packefong*, od *argentano* (1). La seconda quella di niccolo e ferro si può ottenere facilmente col mezzo della fusione dei due metalli. Trovasi nelle pietre meteoriche (aeroliti) il ferro nativo unito ad una quantità di niccolo che può ascendere dal 3, al 10 per 100.

Il ferro contenente niccolo, in piccola quantità, è duttile assai, ma se la proporzione del secondo metallo eccede il 10 % la lega perde della sua duttilità. Le leghe di ferro e niccolo hanno la proprietà di mostrarsi marezzate (damascate) quando scaldate moderatamente si umettano con acido nitrico. Cotali leghe si mostrano meno ossidabili che il ferro puro (2). Il niccolo ed il cobalto si fondono facilmente insieme in qualsivoglia proporzione.

STAGNO. Sn=735.

§. **821.** — Lo stagno è un metallo conosciuto da tempi remotissimi; i Fenici sel procacciavano dalla Spagna e dall'Inghilterra. Alcuni dei suoi composti, dei quali ancora al presente si avvantaggiano le arti, vennero scoperti e studiati dagli alchimisti.

Lo stagno non si rinviene che in alcune località. In Europa rinomate sono specialmente le miniere d'Inghilterra (Cornovaglia), e

(1) 1 parte di niccolo in polvere e 2 parti di zinco in granaglia si uniscono sotto l'azione del calore con isviluppamento di una viva luce rossa. Il prodotto è una polvere nera violacea, ovvero una congerie di globetti fragili. L'unione dei due metalli succede talvolta con esplosione, causa la volatilità dello zinco e l'elevazione della temperatura che accompagna la combinazione.

(2) 3 parti di niccolo e 2 parti di ferro danno una lega meno magnetica che il ferro fuso; grigia, dura, ma pienamente malleabile (*Lampadius*).

1 parte di niccolo e 10 parti di ferro danno una lega bianca volgente al giallo, meno malleabile che il ferro puro, e meno ossidabile, la cui densità è =8,849.

1 parte di niccolo e 33 parti di ferro danno una lega più bianca, meno ossidabile del ferro, ed egualmente malleabile che il ferro fuso, la cui densità è =7,804.

1 parte di niccolo ed 8 o 10 parti di acciaio si fondono insieme in una lega che ha la proprietà di marezzarsi per gli acidi (damascata).

La lega di 1 di niccolo e 10 di acciaio ha densità =6,684, ed è più ossidabile dell'acciaio.

quelle di Sassonia e di Boemia: l'Asia fornisce all'industria europea una parte dello stagno che questa consuma, e conosciuto siccome di pregevole qualità è quello che si estrae dai minerali di Malacca e dell'isola Banca. In America si trovano miniere di stagno nel Messico e nel Chilì. Questo metallo non si rinviene mai allo stato nativo, sibbene combinato coll'ossigeno, col solfo, coll'arsenico, coll'antimonio, col rame, collo zinco: i procedimenti d'estrazione coi quali esso si ottiene allo stato metallico verranno studiati in altra occasione.

§. **822**. — Lo stagno puro è di colore bianco argentino, ed ha splendore metallico; è molle e malleabile, talchè col laminatoio si può conformare in fogli sottilissimi (di spessezza = millimetri 0,00027). Esso è pure duttile, e si può convertire in fili, i quali tuttavia non sono dotati di molta tenacità; infatti un filo di stagno del diametro di 2 millimetri si rompe per una trazione eguale ad un peso di circa 24 chilog. Piegato o fregato colla mano questo metallo tramanda un odore ingrato nauseoso suo proprio, che rimane lungo tempo aderente alla mano: tenuto in bocca vi sviluppa un sapore spiacevole.

Una verga di stagno piegata sopra se stessa scricchiola come se venisse rotta; questo carattere, che appartiene allo stagno puro, viene consultato dai compratori come indizio della buona sua qualità. Esso dipende dal rompersi e disgregarsi dei cristalli che ne costituiscono la massa. Una verga di stagno più volte piegata sopra se stessa più non scricchiola per la piegatura; lo stesso dicasi dello stagno stato sottoposto all'azione del martello o del laminatoio, la quale ne modifica la struttura.

Fuso ed abbandonato a solidificazione per raffreddamento, esso ha densità =7,285: laminato, ha densità alquanto maggiore, cioè 7,293. Lo stagno è nel novero dei metalli facilmente fusibili: infatti esso si strugge a +235° (secondo Creighton a +228°). Quando, liquido per l'azione del calore, si abbandona a lento raffreddamento, esso può portarsi a +225° senza solidificarsi; a questo punto esso comincia a rappigliarsi, e la sua temperatura ascende allora a +228° (1). Nel solidificarsi per lento abbassamento di temperatura lo stagno cristal-

(1) La temperatura a cui si fonde lo stagno è inferiore a quella per cui si determina l'accensione della carta. Se si tiene sopra un fuoco di carboni a conveniente distanza un foglio di carta su cui si siano collocate lamelle sottili di stagno, si osserva che il metallo si strugge prima che la carta venga alterata.

lizza, tuttochè confusamente. Una verga di stagno immersa per breve tempo nell'acqua regia, od in un miscuglio d'acido solforico e nitrico, quindi lavata prontamente con acqua, mostra una superficie marezzata, indizio evidente di disposizione regolare delle sue molecole ossia di struttura cristallina.

Una temperatura molto elevata può convertire lo stagno in vapori, ma con molta difficoltà.

Lo stagno può dividersi in minute particelle colla lima, ma con molta difficoltà, perciocchè esso riempie tosto gl' interstizii che dividono i denti dello strumento, il quale ben presto trovasi fatto incapace d'intaccarlo. Quando si ha mestieri di stagno in polvere sottile si può procedere nel modo seguente. Si fonde stagno, poi si versa in una scattola di legno che tosto si chiude col suo coperchio e si agita finchè il metallo sia raffreddato. Aperta la scattola si trova lo stagno ridotto in piccoli frantumi, dei quali si possono col mezzo di un setaccio separare i più sottili dai più grossi: questi, se è d'uopo, si sottopongono ad una seconda granulazione.

Lo stagno non è alterato che lentamente dall'aria, secca od umida che sia, e vi conserva per lungo tempo il suo splendore; il quale tuttavia va a poco a poco scemando per formazione di un sottil velo grigio d'ossido. Alla temperatura della fusione, e più prontamente a temperature più elevate, lo stagno si ossida in contatto dell'aria, talvolta con fenomeno d'ignizione.

Lo stagno non è sensibilmente intaccato dall'acido solforico allungato: non così se adoprisi acido solforico concentrato, il quale col soccorso del calore lo intacca ossidandolo a dispendio del suo proprio ossigeno e di quello dell'acqua, con isvolgimento d'acido solforoso, d'idrogeno e d'acido solfidrico. L'acido cloridrico reagisce sovr'esso generando cloruro di stagno e svolgendo idrogeno: l'acido nitrico lo ossida cedendogli del suo ossigeno; l'acqua regia lo converte in cloruro. Alcuni acidi organici lo disciolgono facilmente: così l'acido acetico, il quale perciò non deve conservarsi in vasi di questo metallo. Parimente si discioglie lo stagno in una soluzione d'allume o di cremore di tartaro, specialmente col soccorso della bollizione.

Lo stagno non decompone l'acqua alla temperatura ordinaria, sibbene sotto l'influenza del calore rosso-bianco.

L'ossidazione dello stagno si può pure determinare col mezzo degli alcali: lo stagno in limatura scaldato con potassa o con soda idratata

si ossida a dispendio dell'acqua con isvolgimento d'idrogeno; l'ossido che si forma contrae combinazione colla base alcalina.

Per via secca facilmente si determina l'ossidazione dello stagno fondendolo insieme con nitrato di potassa.

Lo stagno ha molta tendenza ad unirsi coi corpi metalloidei più elettronegativi, quali sono il solfo, il cloro, il bromo ecc.; esso inoltre è capace di combinarsi con molti altri metalli, e parecchie delle sue leghe sono impiegate con molto vantaggio nelle arti meccaniche.

§. **823.** — Appunto perchè facile ad unirsi con altri corpi metallici lo stagno si trova in commercio frequentemente impuro: esso contiene per lo più ferro, rame, arsenico, piombo (1). Come si possa riconoscere con ricerche analitiche la purezza dello stagno commerciale si dirà a miglior tempo. Per ora accenneremo solo ad un saggio pratico commerciale col quale si può fino ad un certo segno riconoscere se lo stagno sia puro o no: esso consiste nel fondere alquanto di questo metallo, e colarlo entro una forma larga e non molto alta. Se lo stagno è puro la sua superficie apparisce e si conserva tersa e brillante; se per l'incontro esso contiene piombo, o rame, o ferro, la sua superficie si fa smorta, e si copre di macchie meno brillanti qua e là disseminate.

Stagno purissimo per laboratorii si può preparare scaldando in un crogiuolo ossido di stagno misto con carbone: la riduzione non esige temperatura molto elevata. Per le arti, quando si vuole stagno di purezza ragguardevole, si usa ricorrere allo stagno proveniente da Malacca o da Banca.

§. **824.** — Molti sono gli usi ai quali si presta lo stagno. Con esso infatti si fabbricano varii e diversi oggetti di gitto, che, per la perfetta fluidità del metallo, ritraggono fedelmente i tratti i più minuti e delicati delle forme, le quali possono pur farsi con materie poco refrattarie, attesa la non molto elevata temperatura che si esige per la fusione del metallo. Perchè gli oggetti di gitto riescano brillanti all'uscir dalla forma è d'uopo che lo stagno fuso non si scaldi oltre il dovere, e mostri una superficie brillante di puro splendore metallico, non offuscato da traccia d'ossido. Collo stagno si fanno arnesi ed istrumenti destinati ad uso domestico come piatti, scodelle, coppe e

(1) Talvolta anche tungsteno, e bismuto, e molibdeno.

simili, che servono ad apprestar vivande, ad imbandire le tavole: nelle farmacie si adoprano molti strumenti altresì di stagno, come sono bacini, cassole, serpentini ecc. L'uso degli arredi da tavola di porcellana o più comunemente di terraglia, venne da alcuni anni a sostituirsi a quello, comunissimo altra volta, degli arredi di stagno; questi benchè di maggior durata hanno tuttavia gl'inconvenienti di rigarsi col coltello con cui si tagliano le vivande, e di esigere molta fatica perchè si rendano mondi e tersi dopo che servirono al loro uso. Oltre a ciò raramente avviene che a fabbricare arredi da cucina o da tavola si adoperi stagno puro; che anzi per lo più a tale oggetto si destina una lega di stagno e piombo contenente talvolta altresì arsenico. La presenza di questi metalli può essere cagione di gravi danni, essendo che i metalli suddetti ossidandosi possono mescersi o colle vivande, o coi chimici preparati che si apprestano in vasi fatti di tale materia.

Si usa lo stagno nella stagnatura del rame e del ferro, operazione col cui mezzo questi due metalli si preservano dall'ossidazione, e si rendono così acconci a molti usi pei quali essi sarebbero inetti. Così si stagnano gli arredi da cucina, perchè gli alimenti che vi si preparano non vengano ad alterarsi per mescolanza di composti contenenti ossido di rame che li renderebbero velenosi, od ossidi di ferro che loro comunicherebbero ben sovente un sapore ributtante, ed un'azione sull'economia vivente non sempre esente da perniciose conseguenze. Di comune uso e salubre per gli usi domestici sono i vasi di latta o ferro stagnato, i cucchiai, le forchette di ferro stagnato ecc.

Gli oggetti fabbricati di ferro stagnato resistono lungo tempo all'azione dell'aria e dell'acqua senza ossidarsi: quando tuttavia, scopertosi un punto del ferro, vi si fa un primo nucleo di ruggine, vedesi questa far progressi rapidissimi, e procedere con maggiore celerità che non avvenga nel ferro non istagnato; causa di ciò è il potere elettro-negativo che si svolge nel ferro pel contatto collo stagno. Lo stagno unito con altri metalli è parte costitutiva di molte leghe, le quali come il bronzo dei cannoni, quello delle campane, la saldatura dei lattai ecc., godono di speciali proprietà ed hanno molte ed utili applicazioni, e delle quali diremo a suo tempo. Serve poi lo stagno amalgamato con mercurio alla fabbricazione degli specchi.

Stagno ed Ossigeno.

§. **825.** —Si annoverano quattro ossidi di stagno, di composizione differente, dei quali diamo immediatamente la composizione espressa dalla loro formola :

1° il protossido . . . . $Sn\,O$
2° il biossido . . . . $Sn\,O^2$
3° il sesquiossido . . . . Sn^2O^3
4° un ossido avente la formola . . . . Sn^6O^{11}

quest'ultimo si considera come una combinazione di due degli ossidi precedenti.

Protossido di stagno. SnO=835.

§. **826.** — Lo stagno tenuto in fusione per qualche tempo in contatto dell'aria, si copre di una pellicola sottile di colore grigio cinereo volgente al giallo, che dopo il raffreddamento si tinge dei colori dell'iride, e che risulta dalla formazione di uno strato leggero di protossido di stagno.

Formasi protossido di stagno quando si fa reagire questo metallo con acido solforico, nel quale l'ossido generato si discioglie. Se l'acido solforico ha grado opportuno di concentrazione la dissoluzione si opera con isvolgimento d'idrogeno.

A preparare il protossido di stagno si decompone una soluzione neutra di protocloruro di stagno con una soluzione di carbonato neutro di potassa o di soda. Si ottiene così un precipitato bianco, che raccolto su di un filtro vi si lava con acqua tiepida, poi sul filtro stesso si essica a temperatura non eccedente +80°. In questo caso il protossido di stagno è combinato con acqua cioè allo stato d'idrato, e non contiene traccia dell'acido carbonico del carbonato con cui si effettuò la precipitazione. Scaldàto quest'ossido a calore rosso in una storta, ed in una corrente d'idrogeno o d'acido carbonico, si spoglia dell'acqua d'idratazione e si converte in protossido di stagno.

La composizione del protossido di stagno anidro si esprime in 100 parti da

Stagno	88,02
Ossigeno . . . : .	11,98
	100,00

dalla quale si deduce che in quest'ossido per 100 di ossigeno si trovano 735 di stagno, quantità che si considera siccome l'equivalente di questo metallo. La formola pertanto di quest'ossido è SnO, ed il suo equivalente si rappresenta dal numero 835.

L'idrato di questo medesimo ossido ha la seguente composizione:

Protossido di stagno	88,13
Acqua	11,87
	100,00

onde la sua formola SnO,HO esprimente la combinazione di 1 eq. di ossido con 1 eq. d'acqua.

§. **827.** — Il protossido di stagno anidro è nero, talvolta rosso o bruno; triturato si riduce in polvere di colore più chiaro, variante tra il bigio, il verde ed il bruno: ha densità =6,66; è inalterabile dal contatto dell'aria alla comune temperatura, ma tocco da un corpo incandescente (un carbone acceso, una scintilla prodotta dall'acciarino) si accende ed arde come l'esca focaia, ma più vivamente spandendo un fumo bianco, e passando ad un grado superiore d'ossidazione (biossido di stagno). È solubile negli acidi senza effervescenza.

L'idrato di quest'ossido è bianco, insolubile nell'acqua, facilmente solubile negli acidi, e nelle soluzioni degli alcali caustici (potassa e soda). Le sue combinazioni cogli acidi deboli si disfanno con facilità: così una soluzione d'acetato di protossido di stagno acida, scaldata a +56° fornisce un precipitato cristallino, pesante, rosso di protossido isolato.

Se ad una soluzione di un sale a base di protossido di stagno si aggiunge soluzione di soda o di potassa caustica, si ottiene un precipitato bianco di protossido di stagno idratato, il quale si ridiscioglie in un'eccedenza di precipitante: la soluzione così ottenuta, conservata lungo tempo nel vuoto, si concentra e cede una

parte dell'ossido, la quale si precipita allo stato d'ossido anidro. La soluzione di protossido di stagno nella potassa o nella soda caustica, abbandonata al contatto dell'aria, assorbe acido carbonico, mentre se ne precipita protossido di stagno, il quale assorbendo quindi ossigeno dall'aria si muta in biossido. La medesima soluzione scaldata alla bollizione fornisce stagno metallico che si precipita, e ritiene biossido di stagno in combinazione coll'alcali. La qual cosa facilmente si comprende osservando che 2 eq. di protossido rappresentano 1 eq. di biossido, più 1 eq. di stagno metallico.

Da quanto abbiam detto risulta che il protossido di stagno è una base salificabile relativamente agli acidi, e che per altra parte si comporta colle basi energiche come un acido debole. Alcuni proposero di chiamarlo acido *stannoso*: i suoi sali colla potassa, colla soda ecc. sarebbero da chiamarsi *stanniti* di queste basi.

I sali a base di protossido di stagno hanno molta tendenza a decomporsi quando vengono in contatto dell'acqua, essi allora si risolvono in un sale basico che si precipita, ed in un sale acido che rimane sciolto nell'acqua. La decomposizione suddetta può impedirsi col rendere l'acqua acida pér addizione d'acido cloridrico o tartarico. Cotesti sali hanno pure una tendenza a mutarsi in sali a base di biossido, assorbendo ossigeno dall'aria, o togliendone ai corpi coi quali essi vengono posti in contatto: quindi essi operano come riducenti, precipitano dai loro sali il mercurio, l'oro, decolorano l'indaco ecc.; nel qual modo di operare di questi sali trovasi la ragione di molte loro applicazioni nell'industria chimica.

Biossido di stagno.
Acido stannico. $SnO^2 = 935$.

§. **828**. — Già dicemmo che quando si porta a fusione lo stagno metallico, e tiensi in tale stato per qualche tempo, la sua superficie si copre di uno strato sottile di protossido. Se a tal punto si eleva maggiormente la temperatura, il protossido assorbe nuovo ossigeno dall'aria e si muta in biossido. La conversione dello stagno in biossido procede assai rapidamente quando si abbia cura di rimuovere, a misura che si forma, lo strato d'ossido che cuopre il

metallo ancor vergine, e lo sottrae all' azione ulteriore dell' aria. Operando in tal guisa si ottiene il biossido di stagno sotto forma di una polvere di colore giallo sporco, a cui suolsi ancora dare il nome di *cenere di stagno*, la quale scaldata più fortemente per qualche tempo diventa bianca. L'ossidazione dello stagno, e la sua conversione in biossido, si accompagna da fenomeni di vera combustione tuttavolta che si opera su piccole masse di metallo ed a temperatura molto elevata. Così avviene quando si fonde un globetto di stagno sopra un pezzo di carbone alla fiamma riducente del cannello; se si fa cadere il globetto incandescente sopra un foglio di carta, lo si vede spartirsi in numerosi globetti minori, i quali, sparpagliandosi, si accendono saltellando, e circondandosi di una fiammella bianca.

Un acido d'eguale composizione del precedente si ottiene quando si fa reagire l'acido nitrico sopra lo stagno metallico. La reazione è accompagnata da svolgimento di vapori rutilanti: lo stagno si converte in una polvere bianca, insolubile nell'acido nitrico, nell' ammoniaca, la quale lavata e purgata dall'acido nitrico, rappresenta l'idrato del biossido di stagno.

Egualmente si ottiene un idrato di biossido di stagno, quando si decompone bicloruro di stagno col mezzo di una base gagliarda (potassa o soda); è una massa bianca, gelatinosa, insolubile nell'acqua, solubile per l'incontro nell'acido nitrico e nel solforico, solubile puranche nell'ammoniaca e negli alcali fissi.

Il biossido di stagno idratato che si conseguisce coi metodi soprammenzionati, sottoposto alla calcinazione, si converte in biossido anidro.

La composizione di questo corpo si rappresenta in 100 parti da

Stagno	78,61
Ossigeno	21,39
	100,00

Onde si deduce che in esso 1 eq. di stagno è combinato con 2 eq. di ossigeno. Pertanto il suo equivalente =935 si rappresenta dalla formola SnO^2.

L'idrato ottenuto col mezzo della reazione dell'acido nitrico sopra lo stagno metallico, e seccato nell'aria asciutta alla temperatura or-

dinaria contiene per ogni equivalente di biossido 2 eq. d'acqua, di cui perde la metà per mezzo dell'essiccazione a $+100°$: egualmente possiede un solo eq. d'acqua il biossido di stagno ottenuto colla decomposizione del bicloruro di stagno (1). Onde la sua composizione in 100 risulta da

Biossido di stagno	89,26
Acqua	10,74
	100,00

§. **829**. — Il biossido di stagno anidro incontrasi in natura nel minerale che si designa coi nomi di *Cassiterite*, o *pietra di stagno*, o *stagno ossidato* : sostanza per lo più bruna, talvolta bianca, la quale cristallizza in prismi a base quadrilatera, ha densità da 6,50 a 6,96, riga il vetro, non si fonde al cannello, si riduce nella fiamma deossidante (difficilmente tuttavia) e fornisce un globetto di stagno metallico. Essa contiene spesse volte tracce di manganese. Gli acidi la disciolgono difficilmente. Questo minerale si presenta come dicemmo talvolta in cristalli, ma spesso pure s'incontra in masse stallattitiche o stallagmitiche, formate di strati concentrici di vario colore e di diverse gradazioni tra il bruno ed il rosso, o con struttura fibrosa, o finalmente amorfe. È questo il minerale che serve alla preparazione dello stagno metallico in Inghilterra, in Sassonia, in Boemia e nella China, a Malacca, a Banca, nel Brasile ecc., regioni le quali provvedono l'Europa di gran parte dello stagno che vi consumano le arti.

Il biossido di stagno gode delle proprietà delle basi in quanto che

(1) Dobbiamo qui avvertire che gli ossidi idratati, che si ottengono colla reazione dell'acido nitrico sullo stagno, e col precipitare il bicloruro di stagno, tuttochè abbiano la medesima composizione in 100, tuttavia non debbono avere la medesima formola; e ciò a motivo del loro diverso potere saturante verso le basi. Senza entrare in minuti particolari su questo argomento, diremo che il primo ossido (generato dall'acido nitrico) venne chiamato acido metastannico, e che gli si assegnò la formola $Sn^5O^{10},5HO$, e che nei suoi sali 1 eq. d'acqua si trova sostituito da 1 eq. di un ossido metallico, esempio il metastannato di potassa $KO,Sn^5O^{10}+4HO$. Che il secondo ossido detto acido stannico ha per formola SnO^2,HO, e forma colle basi sali nei quali l'equivalente SnO^2 satura 1 eq. d'ossido metallico. Esempio lo stannato di potassa $KO,SnO^2,4HO$.

in condizioni opportune può combinarsi con alcuni acidi ed esserne salificato. Ma più manifeste sono in quest'ossido le proprietà acide: esso infatti si combina con le basi, specialmente con le più energiche, colle quali forma sali perfettamente definiti e cristallizzabili. A ragione pertanto gli si dà il nome d'*acido stannico*, ed ai suoi sali quello di *stannati*. Di questi alcuni sono di non poco vantaggio all' industria chimica, per lo che ne farem cenno speciale.

§. **830**.—L'acido stannico ha come il sesquiossido di ferro e l'allumina, la proprietà di fissarsi sopra le fibre, vegetali od animali che siano, sulle quali venga a precipitarsi, e di farvisi aderente in modo che le lavature non l'esportino. Esso ha inoltre tendenza ad unirsi alle materie coloranti tintoriali, e formare con essi composti analoghi alle lacche che le stesse materie formano con l'allumina. Può adunque il biossido di stagno servire, come serve di fatto, a modo di mordente nell'arte tintoria, nell'impressione delle tele ecc.

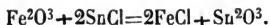
L'ossido di stagno preparato per via secca, unito ad ossido di piombo, quale si ottiene per mezzo dell'ossidazione all'aria di una lega di stagno e piombo (*Potée d'étain* dei Francesi), è una polvere grossolana, la quale convenientemente preparata colla triturazione e colla levigazione, si rende omogenea e sottile, conservando tuttavia nei grani che la costituiscono bastevole durezza perchè essa possa servire a pulire per fregamento corpi duri, quali sono il vetro, il cristallo, le pietre dure.

Accenniamo finalmente l'uso del biossido di stagno nella fabbricazione di alcune specie di smalti e vetri, nella pittura sopra il vetro, nello smâltare le maioliche ecc., pel quale ultimo uso si adopera misto con ossido di piombo.

SESQUIOSSIDO DI STAGNO. Sn^2O^3=1770.

§. **831**. — Quest'ossido intermediario tra il protossido ed il biossido, si forma allorquando si fa reagire a caldo il sesquiossido di ferro precipitato di recente con una soluzione di protocloruro di stagno. 1 eq. di sesquiossido di ferro (Fe^2O^3) reagisce con 2 eq. di protocloruro di stagno (2SnCl), e con esso scambia il suo ossigeno, prendendo in sua vece il cloro, onde risultano 2 eq. di protocloruro

di ferro (2FeCl) che rimangono in soluzione, ed 1 eq. di sesquiossido di stagno (Sn^2O^3) che si precipita sotto forma di una polvere bianca volgente leggermente al giallo. La reazione si esprime dalla equazione seguente:

$$Fe^2O^3+2SnCl=2FeCl+Sn^2O^3.$$

Quest'ossido, insolubile nell'acqua, è solubile nell'acido cloridrico e nell'ammoniaca; combinato coll'ossido d'oro genera un composto particolare, a cui, pel suo colore porporino, venne dato il nome di *Porpora di Cassius*, e che s'impiega come materia colorante nell'arte vetraria, nella pittura su porcellana ecc.

L'ossido di cui discorriamo ha la seguente composizione:

Stagno	83,05
Ossigeno	16,95
	100,00

dalla quale si deduce la formola Sn^2O^3. Esso può considerarsi come formato dall' unione di 1 eq. di protossido con 1 eq. di biossido. Quest'ultimo si comporterebbe come un acido, onde il sesquiossido potrebbe chiamarsi *stannato di protossido di stagno* (1).

Acido Stannico e Potassa.
Stannato di Potassa. KO,SnO^2.

§. **832**. — L'acido stannico si combina facilmente colla potassa. Una soluzione di potassa caustica discioglie facilmente l'acido stannico precipitato da una soluzione di bicloruro di stagno. L'ossido di stagno ottenuto per mezzo dell'ossidazione del metallo per via secca, e quello che si prepara trattando stagno metallico con acido nitrico, si combinano colla potassa caustica, e generano stannato di potassa quando si fanno reagire ad elevata temperatura con idrato di potassa.

(1) L'acido metastannico Sn^5O^{10} può pure combinarsi col protossido di stagno: ne risulta un ossido speciale Sn^6O^{11}, il quale si considera come metastannato di protossido di stagno SnO,Sn^5O^{10}. (Vedi la nota precedente).

L'operazione si può eseguire in un crogiuolo di argento, od anche in un vaso di ferro. Giova adoperare in questa preparazione un'eccedenza d'ossido di stagno. Lo stannato di potassa è solubile nell'acqua, e può perciò separarsi dall'ossido non combinato col mezzo della lisciviazione della materia calcinata.

La soluzione di stannato di potassa evaporata nel vuoto fornisce cristalli che hanno forma di prismi quadrilateri a base romboidale, trasparenti, e di volume talvolta assai grande.

Questo sale ha sapore caustico, e reazione fortemente alcalina: può ottenersi anidro col mezzo di opportuno riscaldamento, senza che per ciò esso venga a decomporsi: reso così avido d'acqua, si scioglie in questo liquido con produzione di calore.

Esposta all'aria la soluzione di questo sale assorbe acido carbonico, e si decompone in carbonato di potassa che rimane sciolto, ed acido stannico che si precipita. Egualmente si decompone lo stannato di potassa per mezzo di liquidi acidi che ne saturino la base.

Lo stannato di potassa può pertanto impiegarsi come mordente per la fissazione delle materie coloranti, sia nell'arte tintoria, sia nell'impressione delle tele.

Lo stannato anidro di potassa risulta in 100 parti da

Potassa	38,65
Acido stannico . . .	61,35
	100,00

Onde si deduce che in esso 1 eq. di potassa, $KO=589$, è saturato da 1 eq. d'acido stannico $SnO^2=935$. La sua formola è perciò KO,SnO^2.

Il sale cristallizzato contiene in 100 parti

Stannato di potassa .	77,20
Acqua	22,80
	100,00

dalla quale si deduce che per 1 eq. di sale anidro esso contiene 4 eq. d'acqua, e che la sua formola debb'essere $KO,SnO^2,4HO$.

Acido Stannico e Soda.
Stannato di Soda. $NaO,SnO^2 = 1322$.

§. **833.** — Simile assai al precedente è lo stannato di soda, e come esso si prepara scaldando fortemente insieme la soda caustica col biossido di stagno, sia naturale, sia artificialmente preparato. Esso è assai solubile a freddo nell'acqua, meno solubile a caldo, ond'è che la sua soluzione satura alla temperatura ordinaria s'intorbida, quando si porta alla bollizione. Per lenta evaporazione si può ottenere il sale cristallizzato in tavole esagonali, od in romboedri. Esso è insolubile nell'alcool. La sua soluzione acquosa ha una forte reazione alcalina.

I cristalli contengono acqua d'idratazione, la quale si può discacciare col mezzo del calore.

La composizione dello stannato anidro di soda si rappresenta in 100 da

Soda	29,27
Acido stannico . . .	70,73
	100,00

Onde la sua formola $NaO.SnO^2$.

I cristalli contengono 4 eq. d'acqua combinata; essi hanno perciò la formola NaO,SnO^2+4HO e la composizione in 100

Stannato di soda . .	74,66
Acqua	25,34
	100,00 (1).

Esposto all'aria assorbe questo sale l'acido carbonico, e fornisce biossido di stagno (acido stannico). Egualmente si decompone questo sale dagli acidi, con precipitazione di biossido di stagno.

(1) È probabile che lo stannato di soda, ottenuto per lenta cristallizzazione, differisca quanto alla quantità d'acqua di cristallizzazione da quello che si separa da una soluzione bollente. Berzelius ammette che lo stannato di soda contenga solo 3 eq. d'acqua combinata, ossia 20, 54 %.

Come lo stannato di potassa, a cui generalmente si sostituisce a cagione del suo minor prezzo, lo stannato di soda si adopera come mordente nella tintura e nell'impressione delle tele, e per tale uso si fabbrica ora in grandi quantità nelle officine chimiche d'Inghilterra e di Francia, con metodi i quali verranno descritti in altra occasione.

Stagno e Solfo.

§. **834**. — Si conoscono tre solfuri di stagno: il monosolfuro SnS, il bisolfuro SnS^2, ed il sesquisolfuro Sn^2S^3. Quest'ultimo non ha importanza per noi.

Protosolfuro o Monosolfuro di Stagno. SnS = 935.

§. **835**. — Per via secca si prepara questo solfuro scaldando insieme lo stagno col solfo in un crogiuolo, elevando la temperatura quanto basta perchè l'eccedente solfo venga discacciato, e la massa si strugga compiutamente. È difficile ottenere di primo getto questo prodotto puro; perciò giova triturare la massa dopo il raffreddamento, unirla a nuovo solfo, e fonderla con esso. La combinazione diretta dei due corpi è spesso accompagnata da produzione di luce e calore (combustione). Il prodotto è un corpo di colore grigio azzurro, di aspetto metallico, dotato di struttura cristallina raggiata; esso non vien decomposto dal calore, purchè non venga tocco dall'aria, nel qual caso si altera per ossidazione; si discioglie senza residuo nell'acido cloridrico concentrato, con isvolgimento d'acido solfidrico puro.

Per via umida si consegnisce il medesimo prodotto, probabilmente allo stato d'idrato, facendo passare una corrente d'acido solfidrico in una soluzione di un sale a base di protossido di stagno. Il metallo ne viene precipitato sotto forma di una polvere nera o di colore di cioccolatte scuro. Affinchè la precipitazione riesca compiuta, è mestieri che il liquido su cui reagisce l'acido solfidrico sia alquanto acido. La reazione pertanto dell'acido solfidrico coi sali a base di protossido

di stagno, fornisce un mezzo con cui questo metallo si separi da quegli altri che l'acido solfidrico non precipita dalle soluzioni acide. Il monosolfuro di stagno si comporta con altri solfuri come una base.

Si compone questo solfuro in 100 parti da

Stagno	78,61
Solfo	21,39
	100,00

Onde si deduce che in esso 1 eq. di stagno =735 sta combinato con 200 di solfo, ossia 1 eq. La sua formola è SnS.

Bisolfuro di Stagno. Oro Mosaico. SnS^2=1135.

§. **836.** — Se in una soluzione di un sale a base di biossido di stagno si fa passare una corrente di gas acido solfidrico, si ottiene immediatamente un precipitato di colore giallo sporco, assai voluminoso, il quale è la combinazione di 1 eq. di stagno con 2 eq. di solfo. La composizione di questo corpo è indicata dalla allegata formola SnS^2, corrispondente alla composizione seguente in 100:

Stagno	64,76
Solfo	35,24
	100,00

Si prepara per via secca il bisolfuro di stagno, detto dal suo aspetto *oro mosaico*, col seguente procedimento. Si mescono insieme

12 parti di stagno
6 » di mercurio
7 » di fiori di solfo
6 » di sale ammoniaco (1).

Queste materie triturate insieme e ridotte a miscuglio per quanto si può omogeneo, s'introducono in un matracciuolo di vetro, il quale si

(1) Cloridrato d'ammoniaca.

colloca in un bagno di sabbia, ed in esso si scaldano. Il calore vuole essere in sul principio moderato assai: si svolgono vapori di sale ammoniaco ed insieme acido solfidrico: quando questi primi vapori cessarono, si eleva maggiormente la temperatura, e si porta fino al calore rosso: la reazione si continua con isvolgimento di solfuro di mercurio (cinabro) e di protocloruro di mercurio. L'operazione dura più ore, e fornisce in fondo al matraccio il bisolfuro di stagno sotto forma di una massa di colore giallo dorato, e conformato a scaglie lucenti (1).

Si può puranche produrre bisolfuro di stagno scaldando un miscuglio di protosolfuro di stagno, solfo e sale ammoniaco.

Si ottiene pure bisolfuro di stagno precipitando una soluzione di protocloruro di stagno con soluzione di pentasolfuro di potassio. Il precipitato giallo che così si ottiene è un misto di monosolfuro di stagno e di solfo in eccedenza: raccolto e seccato, quindi scaldato a dolce calore in una storta, esso fornisce dapprima solfo che distilla, poi bisolfuro di stagno che si sublima in lamelle cristalline dotate di bellissimo colore giallo dorato.

§. **837**. — Il bisolfuro di stagno preparato per via secca (Oro mosaico) è insolubile nell'acqua, insipido, inodoro; ha tatto grasso untuoso, si discioglie nell'acqua clorata e nell'acqua regia, convertendosi in bicloruro di stagno, mentre il suo solfo si muta in acido solforico: è solubile nei solfuri alcalini di potassio, di sodio, e nel solfidrato d'ammoniaca; il calore lo decompone, dapprima convertendolo in sesquisolfuro, quindi in monosolfuro.

§. **838**. — L'oro mosaico si adopera dai fisici per coprire la superficie dei cuscinetti delle macchine elettriche colla quale essi strofinano il disco di vetro, da cui vuolsi raccogliere il fluido elettrico.

Questo medesimo preparato s'impiega dai verniciatori per abbronzare la carta e diversi oggetti di legno, di ferro, di gesso ecc., e dar loro l'aspetto metallico ed il colore del bronzo, ora forbito, ora ossi-

(1) Il mercurio in questa reazione favorisce l'unione dello stagno col solfo, rendendo quello più fusibile e capace di combinarsi col solfo a temperatura non molto elevata. Esso d'altronde si converte per intero in solfuro e cloruro che si volatilizzano. Il cloridrato d'ammoniaca evaporandosi serve ad impedire che la temperatura del miscuglio non giunga a grado troppo elevato: reagendo col mercurio gli cede cloro convertendolo in protocloruro: la sua decomposizione in contatto col solfo spiega la formazione dell'acido solfidrico.

dato in parte, del rame, dell'ottone ecc. Per la carta e pel legno si mesce la polvere d'oro mosaico con soluzione densa di gomma arabica; il miscuglio si applica sulla carta o sul legno; alla superficie abbronzata si dà quindi lo splendore metallico col mezzo del brunitoio: talvolta gli oggetti così preparati si coprono di vernice resinosa trasparente, che ne accresce la bellezza.

Agli oggetti di ferro si dà l'aspetto di bronzo antico coprendoli di una vernice verde ad olio seccativo, a cui siasi mista una conveniente quantità d'oro mosaico.

Per abbronzare gli oggetti di gesso, quali sono le statuette, le medaglie, i bassirilievi, s'imbevono dapprima d'una vernice verde d'olio seccativo, poi si aspergono d'una più o meno abbondante quantità d'oro mosaico, il quale vi aderisce, e loro da l'aspetto o del bronzo antico, o del bronzo terso (1).

Gli stampatori si servono dell'oro mosaico per imprimere caratteri dorati.

(1) Per chi volesse eseguire l'abbronzamento d'oggetti d'arte di gesso, ed insieme preparar questi in guisa da renderli durevoli ed inalterabili dalle vicende atmosferiche, diamo qui in breve un procedimento che troviamo descritto nel *Dictionnaire des arts et manufactures*. Parigi, 1845. Si fa bollire olio di lino con soluzione di soda caustica fino a compiuta saponificazione: poi si precipita il sapone con soluzione concentrata di sale marino: il sapone si aggruma e viene a galleggiare sul liquido, da cui si separa con la filtrazione attraverso ad una tela. Il sapone si scioglie quindi nell'acqua bollente; la soluzione si versa entro soluzione di solfato di ferro 1 parte, e solfato di rame 4 parti: si genera in questa un precipitato che è un sapone di colore verde-rossiccio, combinazione degli acidi grassi cogli ossidi di ferro e di rame. Questo si lava con acqua dapprima bollente, poi fredda, quindi si secca per quanto è possibile, e si serba all'uso. Per preparare la vernice si sciolgono a caldo 160 gr. del predetto sapone e 100 gr. di cera bianca in 500 gr. di olio di lino seccativo (preparato col litargirio): il miscuglio vuole essere riscaldato finchè tutta l'umidità ne sia discacciata. Gli oggetti di gesso scaldati a $+90°$ incirca si coprono della predetta vernice ancor liquida. I piccoli oggetti vi si possono immergere, estraendoli quindi, e lasciandone colare accuratamente la vernice eccedente, ed esponendoli quindi a moderato calore, perchè la vernice meglio li penetri. Così preparati gli oggetti, e dopo alcuni giorni d'esposizione all'aria che ne dissipi l'odore grasso, si lisciano fregandone leggermente la superficie con un piumacciuolo di cotone, e si coprono di polvere d'oro mosaico le parti loro prominenti, le quali prendono il colore del bronzo forbito, mentre le parti profonde conservano il colore verde-rossiccio del bronzo antico.

Stagno e Cloro.

§. **839.** — Si conoscono tre cloruri di stagno, i quali nella loro composizione corrispondono ai tre ossidi, cioè al protossido, al sesquiossido ed all'acido stannico.

Protocloruro di Stagno. SnCl=1178.

§. **840.** — Si genera questo cloruro allorchè si fa reagire acido cloridrico sopra lo stagno metallico, specialmente col concorso del calore. La reazione è accompagnata da sprigionamento di gas idrogeno. Il metallo convertito in protocloruro si discioglie.

Perchè si ottenga pretto protocloruro, giova che lo stagno si trovi in eccedenza. Questa precauzione ha il vantaggio di far sì che rimangano non disciolti dall'acido i metalli stranieri (piombo, arsenico, rame), i quali potrebbero per avventura trovarsi nello stagno impiegato. L'azione dell'aria atmosferica facilita la reazione dell'acido sopra lo stagno, il quale convertendosi parzialmente in protossido, decompone poi l'acido cloridrico mutandosi in protocloruro. Disciolto essendo tutto lo stagno, l'influenza dell'aria atmosferica tornerebbe perniciosa, attesochè il protocloruro passerebbe per essa allo stato di bicloruro.

Per via secca si può preparare il protocloruro di stagno scaldando questo metallo entro una corrente d'acido cloridrico gasoso secco. L'idrogeno dell'acido vien posto in libertà.

Per uso delle arti, e specialmente della tintoria, si prepara il protocloruro di stagno disciogliendo questo nell'acido cloridrico concentrato entro vasi di rame ben puliti. Il rame non è intaccato dall'acido finchè rimane stagno metallico in eccedenza. La soluzione convenientemente evaporata fornisce cristalli di protocloruro di stagno idratato (sale di stagno del commercio). Nelle fabbriche di prodotti chimici si favorisce l'azione dell'acido cloridrico sopra lo stagno coll'addizione di alquanto acido nitrico; ma se la proporzione di

questo acido è troppo grande, formasi biossido di stagno, il quale si precipita; il che debbesi evitare.

Usano i tintori di fare un miscuglio di 2 parti d'acido nitrico debole e di 1 parte d'acido cloridrico, ed in esso gettare a piccole porzioni lo stagno metallico. Il vaso in cui si opera vuole essere tenuto fresco, e per ciò immerso entro acqua nevata, affinchè la temperatura del miscuglio non si elevi sensibilmente, nel qual caso si renderebbe facile la produzione del biossido di stagno. A questo preparato di stagno (1) danno i tintori il nome di *composizione*. La soluzione contiene per lo più alquanto bicloruro di stagno (2).

Si compone il protocloruro di stagno anidro da

Stagno	62,39
Cloro	37,61
	100,00

Onde la sua formola SnCl, esprimente la combinazione di 1 eq. di stagno con 1 eq. di cloro.

È solido, brillante, a frattura vetrosa: è avido di cloro, ed introdotto in un'atmosfera di questo gas, vi s'infiamma convertendosi in bicloruro. È volatile, e può distillarsi a calore rosso bianco.

Il cloruro idratato si separa per cristallizzazione dalle soluzioni concentrate, ora in ottaedri voluminosi, ora in lamelle brillanti di aspetto micaceo, ora in cristalli aghiformi. La sua composizione risulta da

Protocloruro di stagno . . .	83,96
Acqua	16,04
	100,00

(1) Alcuni preparano il protocloruro di stagno bagnando frantumi di questo metallo con acido cloridrico, lasciandolo quindi esposto all'aria, poi versandovi sopra nuovo acido cloridrico, decantando questo, e ripetendo col medesimo acido questa operazione finchè lo stagno siasi disciolto: l'ossigeno dell'aria fissandosi sopra lo stagno lo rende proclive a combinarsi col cloro dell'acido cloridrico, e convertirsi in cloruro. Il liquido concentrato fornisce il sale cristallizzato. È facile che il prodotto riesca misto con bicloruro.

(2) Secondo Runge questo preparato contiene alquanto nitrato di protossido di stagno: pei colori di scarlatto l'esperienza dimostrò che la soluzione di stagno ottenuta nel modo anzidetto riesce meglio che quella in cui non si contiene che puro protocloruro di stagno.

ossia da 1 eq. di protocloruro combinato con 2 eq. d'acqua; onde la sua formola SnCl,2HO (1).

È dotato di sapore sommamente astringente; sciogliesi facilmente nell'acqua con grande abbassamento di temperatura: per l'addizione di molt'acqua si decompone in protocloruro acido che rimane sciolto, ed in un corpo insolubile che si precipita e che è composto da 1 eq. di protocloruro ed 1 eq. di protossido di stagno, la cui formola è perciò SnCl,SnO, e che contiene molt'acqua d'idratazione. Questa decomposizione non si effettua quando l'acqua adoperata a sciogliere il sale è resa acida per addizione d'acido cloridrico, o d'acido tartarico, o bitartrato di potassa.

§. **841**.—Il protocloruro di stagno è un corpo assai impiegato tanto nei laboratorii chimici quanto nelle officine, specialmente dei tintori. Le sue applicazioni riposano primieramente sulla proprietà del protossido di stagno di fissarsi come mordente sopra le fibre vegetali od animali, e servire perciò alla fissazione delle materie coloranti sopra le medesime; in secondo luogo sulla tendenza che l'ossido stesso ha a combinarsi con l'ossigeno e col cloro, onde esso riesce capace di sottrarre questo o quello dai corpi coi quali si trova in contatto. Così il protocloruro di stagno riduce a metalli puri gli ossidi di mercurio, di argento ecc., fa passare allo stato di protossidi i gradi superiori di ossidazione del ferro, del manganese ecc.

Si abbia ad esempio una soluzione di bicloruro di mercurio, e vi si aggiunga soluzione di protocloruro di stagno, tosto si vedrà intorbidarsi il miscuglio per precipitazione, primieramente di protocloruro di mercurio, poi di mercurio metallico, specialmente se il liquido si porta alla bollizione.

Se facciasi reagire soluzione di protocloruro di stagno resa acida con acido cloridrico sopra sesquiossido di ferro, o sopra biossido di manganese, tosto questi si discioglieranno convertiti in protossidi, e quindi per l'azione dell'acido cloridrico in protocloruri. Il protocloruro di stagno si troverà mutato in deutocloruro.

Per eguale reazione il protocloruro di stagno converte in sesquicloruro di cromo l'acido cromico ecc.

Questa proprietà del protocloruro di stagno fa sì che esso s'im-

(1) Secondo altri questo sale contiene solo 1 eq. d'acqua di cristallizzazione, ed ha perciò la formola SnCl,HO.

pieghi nell'arte tintoria per corrodere colori che fossero già fissati sopra le tele.

Il protocloruro di stagno reagendo coll'acido solforoso, si converte in bicloruro; la reazione è accompagnata da precipitazione di solfo misto con biossido di stagno. Se v'ha eccedenza d'acido cloridrico, si ottiene bicloruro di stagno, e bisolfuro di stagno che si precipita.

Il protocloruro di stagno riduce l'indaco e lo decolora, rendendolo solubile negli alcali.

La soluzione di protocloruro di stagno neutro, lasciata all'aria, assorbe ossigeno, s'intorbida per formazione di biossido di stagno, e si converte in soluzione di bicloruro. La medesima soluzione assorbe prontamente il gas cloro, e passa a bicloruro.

§. **842.**—Il protocloruro di stagno presenta un fenomeno degno d'essere ricordato. Si versi in un bicchiere piuttosto alto di pareti una certa quantità di soluzione concentrata di protocloruro di stagno, e sovra esso si versi acqua distillata con precauzione, affinchè non si mesca colla sottoposta soluzione. Nel medesimo bicchiere si ponga una spranga di stagno lunga abbastanza perchè collocata verticalmente ed appoggiandosi sul fondo del bicchiere s'immerga tanto nella soluzione salina quanto nell'acqua sovrapposta.

Le cose così disposte, si lasci il tutto in riposo, e tosto si osserverà una corona di cristalli prismatici di stagno formarsi intorno a quella parte della lastra che attraversa l'acqua: contemporaneamente si vedrà corrodersi e dileguarsi quella parte della lastra medesima che si trova immersa nella soluzione di bicloruro. Il fatto suesposto trova la sua spiegazione nella diversa polarità elettrica in cui si costituisce lo stagno a contatto dei due liquidi. Quella parte della lastra che tocca la soluzione salina fattasi elettropositiva, attrae il cloro, e si converte in cloruro, mentre lo stagno ridotto dallo stagno va a portarsi sulla porzione della lastra, la quale è in contatto coll'acqua e si costituisce in un potere elettrico negativo. Questo modo di decomposizione del protocloruro di stagno, può in alcuni casi tornare utile al chimico il quale volesse prepararsi piccole quantità di stagno metallico purissimo.

Il protocloruro di stagno è sostanza velenosa, e perciò deve essere gelosamente custodito da chi ne fa uso.

Deutocloruro o Bicloruro di Stagno. $SnCl^2 = 1621$.

§. **843**. — Lo stagno scaldato in una corrente di gas cloro secco si combina con questo corpo, e si converte in bicloruro. La combinazione è accompagnata da elevazione considerevole di temperatura e da svolgimento di luce.

Il protocloruro di stagno anidro assorbe il cloro gasoso secco, e si converte in bicloruro.

Egualmente la soluzione acquosa di protocloruro si muta in soluzione di bicloruro quando entro essa si conduce una corrente di cloro fino a rifiuto.

Si ottiene deutocloruro di stagno quando si discioglie stagno metallico nell'acqua regia.

Il procedimento che si segue nei laboratorii per preparare bicloruro di stagno anidro consiste nel distillare a blando calore 4 parti di bicloruro di mercurio con 1 parte di stagno metallico, a cui per lo più si aggiunge alquanto mercurio metallico, perchè più facilmente lo si possa mescere col bicloruro di mercurio: questo si decompone in contatto collo stagno, e si riduce a mercurio metallico, mentre lo stagno convertito in bicloruro distilla e si raccoglie in un recipiente che si debbe tenere freddo.

§. **843** *bis* — Il bicloruro di stagno anidro è corpo sommamente volatile, liquido, mobile, incoloro, di odore ributtante, sommamente corrosivo, che non si fa solido a —29°; bolle a +120°. In contatto dell'aria spande fumi bianchi e densi, dipendenti dall'incontrarsi i suoi vapori coll'acqua vaporosa che trovasi nell'aria. Da questa proprietà deriva la denominazione che esso ancora conserva di *liquore fumante di Libavio* (dal nome dello scopritore). Misto con $^1/_3$ del suo peso d'acqua esso si solidifica e si rappiglia in una massa cristallina, la quale venne detta *butirro di stagno*. Esposto all'aria umida s'idrata e cristallizza. Sciolto nell'acqua si può ricuperare allo stato cristallino per evaporazione. I cristalli si fondono pel calore.

Il bicloruro di stagno anidro ha la seguente composizione:

Stagno	45,34
Cloro	54,66
	100,00

Onde si argomenta che esso risulta dalla combinazione di 1 eq. di stagno con 2 eq. di cloro. La sua formola è $SnCl^2$.

I suoi cristalli contengono 5 eq. d'acqua, $SnCl^2,5HO$, e si compongono di

Bicloruro di stagno	74,24
Acqua	25,76
	100,00

Nel vuoto essi possono perdere $^3/_5$ della loro acqua di cristallizzazione.

La soluzione acquosa di bicloruro di stagno discioglie lo stagno metallico, e si converte in protocloruro senza svolgimento di gas.

Sciogliendosi in una grande quantità d'acqua il bicloruro di stagno si decompone in un sale acido che rimane sciolto, ed in cloruro basico (combinazione di bicloruro con ossido) che si precipita.

La soluzione di questo sale è decomposta dalle basi energiche con precipitazione di biossido di stagno.

L'acido solfidrico produce nella soluzione di bicloruro di stagno un precipitato giallo dorato di bisolfuro di stagno

$$SnCl^2+2HS=SnS^2+2HCl.$$

Il bicloruro di stagno è uno dei preparati metallici che più frequentemente s'impiegano nell'arte tintoria, sia come mordente, sia come agente avvivatore di alcuni colori (1).

(1) Diamo qui alcune prescrizioni che si seguono nelle manifatture per preparare soluzioni di bicloruro di stagno.

Si discioglie lo stagno nell'acqua regia la quale si prepara.— 1° Mescendo 2 parti di acido cloridrico concentrato ed 1 parte d'acido nitrico, per 6 parti di stagno: — 2° mescendo acido nitrico con cloridrato d'ammoniaca: — 3° mescendo acido nitrico e sale marino. Qualunque di questi liquidi si adoperi, lo si pone in un pallone di vetro che si tiene immerso nell'acqua, poi si gettano nel liquido piccole porzioni di stagno metallico in lamelle, aspettando per ogni addizione che lo stagno già introdotto siasi interamente disciolto. Molte sono d'altronde le prescrizioni per

§. **844.** — Il bicloruro di stagno si combina facilmente coi cloruri alcalini, cioè coi cloruri di potassio, di sodio, di stronzio ecc., col cloridrato d'ammoniaca. Il composto di bicloruro di stagno e cloridrato d'ammoniaca si prepara mescendo nel rapporto dei loro equivalenti il cloridrato d'ammoniaca sciolto nell'acqua ed il bicloruro di stagno egualmente sciolto nell'acqua (668 parti di cloridrato d'ammoniaca anidro, e 1621 parti di bicloruro di stagno anidro, o 735 parti di stagno convertite in bicloruro). Il miscuglio delle due soluzioni, evaporato convenientemente, fornisce cristalli regolari di forma ottaedrica, i quali non contengono acqua di cristallizzazione, ed hanno la formola $SnCl^2+AzH^3,HCl$.

Questo sale s'impiega nell'arte tintoria per fissare alcuni colori di applicazione sulle tele.

Sesquicloruro di Stagno. $Sn^2Cl^3=2799$.

§. **845.** — Si conseguisce puro questo cloruro disciogliendo sesquiossido di stagno nell'acido cloridrico:

$$Sn^2O^3+3HCl=Sn^2Cl^3+3HO.$$

La dissoluzione vuole essere fatta senza contatto dell'aria.

Si ottengono cloruri di stagno più o meno prossimi per la loro composizione al sesquicloruro, trattando soluzione di protocloruro con cloro o con acido nitrico, ma in modo da lasciare una parte di protocloruro inalterato; ovvero mescendo soluzioni di protocloruro e di deutocloruro di stagno. La soluzione di sesquicloruro di stagno aggiunta a soluzione di cloruro d'oro, produce un precipitato di bel colore rosso porpora, detto porpora di Cassio.

---

la preparazione della soluzione di bicloruro di stagno (composizione per lo scarlatto), le quali si sono adottate dai tintori; per esse ora predomina l'acido cloridrico, ora il nitrico; in altre rimane alquanto cloridrato d'ammoniaca, ecc.: la presenza di questi corpi può influire sopra la gradazione del colore alla cui preparazione si destina la soluzione di stagno.

Protossido di Stagno ed Acido Solforico. Solfato di Protossido di Stagno. $SnO,SO^3=1335$.

§. **846**. — Facendo reagire acido solforico modicamente concentrato con stagno metallico, si produce solfato di protossido di stagno. La reazione vuole essere sostenuta col mezzo del calore; essa è accompagnata da sprigionamento d'idrogeno, d'acido solforoso, d'acido solfidrico, e da precipitazione di solfo; dal che apparisce che l'ossigeno necessario all'ossidazione dello stagno è fornito in parte dall'acqua, in parte dall'acido solforico. La produzione dell'acido solfidrico e la precipitazione del solfo si spiegano per la contemporanea decomposizione dell'acqua e dell'acido solforico, e per la reazione dell'idrogeno coll'acido solforoso. Se l'acido solforico trovasi in eccesso, e si protrae lungo tempo la bollizione, si ottiene un miscuglio di solfato di protossido e solfato di biossido di stagno.

Puossi con maggior sicurezza di risultamento preparare solfato di protossido di stagno, disciogliendo nell'acido solforico il protossido ottenuto per precipitazione dal protocloruro.

Questo sale può ottenersi in cristalli i quali sono anidri, e risultano dalla combinazione di 1 eq. di protossido di stagno, ed 1 eq. d'acido solforico. Onde la sua formola SnO,SO^3, corrispondente alla composizione seguente:

Protossido di stagno	62,55
Acido solforico	37,45
	100,00

§. **847**. — Il solfato di protossido di stagno si adopera come mordente nell'arte tintoria e nell'impressione sulle tele, misto tuttavia con protocloruro di stagno. Per tal uso si fa digerire 1 parte di stagno con 3 parti d'acido cloridrico, aggiungendovi a piccole porzioni 2 parti d'acido solforico concentrato. La reazione è accompagnata da sprigionamento di gas idrogeno. La soluzione è incolora, e non si altera per lunga conservazione; attenuata alquanto con acqua non esercita azione corrodente sovra i tessuti.

Protossido di stagno ed Acido nitrico.
Nitrato di protossido di stagno. SnO,AzO^5.

§. **848.** — L'acido nitrico di densità =1,10 discioglie per digestione lo stagno: la reazione non è accompagnata da svolgimento di gas: il prodotto è un doppio sale, cioè nitrato di protossido di stagno combinato con nitrato d'ammoniaca. La produzione di questo secondo sale si comprende ammettendo che l'acido nitrico debole operando sullo stagno, ne determini la ossidazione mercè la decomposizione dell'acqua, la quale fornirebbe idrogeno libero, che si svolgerebbe se non incontrasse l'acido nitrico, con cui reagendo produca acqua ed ammoniaca.

È mestieri che il vaso in cui si fa la reazione si tenga immerso nell'acqua fredda. La soluzione non può venir riscaldata senza decomporsi: nel qual caso essa fornisce un precipitato di biossido di stagno.

La soluzione del nitrato di protossido di stagno, preparata nel modo descritto, può essere adoperata come mordente per lo scarlatto col mezzo della coccioniglia.

Può prepararsi il nitrato di protossido di stagno puro saturando protossido di stagno con acido nitrico debole.

Il sale di cui discorriamo non può ottenersi cristallizzato, ha la formola SnO,AzO^5, e si compone in 100 parti da

Protossido di stagno	55,30
Acido nitrico	44,70
	100,00

Leghe di stagno.

§. **849.**—Lo stagno può unirsi con molti dei metalli che abbiamo già studiati in precedenza: alcune delle leghe che ne risultano meritano che qui vengano specialmente studiate.

§. **850** *Stagno* e *zinco.* — Questi due metalli possono unirsi insieme in proporzioni diverse, ed entro certi limiti di proporzioni essi danno leghe uniformi.

Le leghe nelle quali predomina lo zinco (30 di stagno, 70 di zinco ad esempio), hanno struttura cristallina, e mostrano alla frattura larghe facce brillanti come di grafite. Questo fatto si avvera anche quando la proporzione dello stagno è piccolissima (1 di stagno 99 di zinco).

Nelle leghe nelle quali lo zinco predomina (stagno 30, zinco 70 — stagno 25, zinco 75 — stagno 10, zinco 90), lo stagno tende a separarsi dallo zinco, e ad accumularsi nella parte inferiore del gitto. Questo fatto si osserva anche nella lega di 1 parte di stagno e 99 di zinco.

Una lega di 50 di stagno e 50 di zinco riesce perfettamente uniforme; la sua frattura è analoga a quella del ferro, bianca, brillante a piccole faccette; essa è nervosa e malleabile senza essere molle.

Lo zinco unito in piccole dosi allo stagno, dà a questo metallo una frattura granosa; la lega di 1 parte di zinco e 99 di stagno ha frattura grigia a grani piccoli.

1 di stagno e 99 di zinco danno una lega più tenace dello zinco puro.

1 di zinco e 99 di stagno formano una lega che più non dà scroscio quando si piega. Essa è ancora malleabile come lo stagno puro: ma più dura, meno flessibile e più tenace che lo stagno puro; essa è perciò più conveniente per molti oggetti di gitto.

Pei lavori di gitto gioverebbe, tra tutte le leghe a proporzioni diverse dei due metalli, scegliere quella di parti eguali dei medesimi; la quale è economica più che lo stagno puro, riesce omogenea, e dotata della conveniente rigidità, resistenza e tenacità. Per piccoli oggetti gioverebbero ancora le leghe comprese tra la precedente, e quella che si compone di 70 di stagno e 30 di zinco.

Le accennate leghe hanno tanto maggiore malleabilità quanto più sono ricche di stagno (1).

§. **851** *Stagno* e *ferro.* — Si possono unire questi due metalli in proporzioni diverse. Collo stagno si unisce pure il ferraccio.

(1) Queste indicazioni sulle leghe di zinco e stagno sono tratte da una memoria del sig. Guettier, inserta nel giornale il *Technologiste,* tom. 10, Parigi 1849.

Già Bergman osservò due leghe specialmente di questi due metalli: una composta di stagno parti 21, e ferro parti 1, malleabile, più dura che lo stagno; l'altra composta di 2 parti di ferro ed 1 di stagno, meno malleabile che lo stagno puro.

Si può ottenere una lega di ferro e stagno fondendo insieme stagno e ritagli di latta (ferro stagnato); a questa lega si diede il nome di *lega di Biberel;* essa è composta di 6 parti di stagno ed 1 parte di ferro; è ancora assai malleabile, ma fragile a caldo, ed ha frattura granosa simile, quanto al colore, a quella dell'acciaio, e fu commendata per la stagnatura, siccome più durevole che lo stagno puro, che a tale uso si adopera, e più resistente all'azione degli acidi. Egualmente si lodò per la stagnatura una lega di 1 parte di ferro ed 8 parti di stagno. Secondo le sperienze di Karsten un ferro contenente 0,19 % di stagno si può lavorare al martello a caldo, ma diventa fragile a freddo.

Il ferraccio contenente stagno, è (secondo Rinman) capace di bellissima pulitura, è molto duro, ed ha frattura granosa fina come quella dell'acciaio.

Lassaigne ottenne una lega di stagno e ferraccio, il cui aspetto era analogo a quello dell'acciaio fuso, che era brillante, fragilissima, combustibile, e conteneva 57,9 % di ferro, e 42,1 di stagno.

Giusta le sperienze recenti del sig. Morries Stirling, l'addizione di 2 % di stagno al ferro, mentre si lavora nel forno a riverbero, produce una mutazione sensibile nell'aspetto e nella qualità del ferro. Riducendo la proporzione ad 1 % si ottiene un ferro, che si rompe con frattura cristallina, ma che si lavora bene a caldo col martello, al laminatoio, alla fucina comune ecc. Questo metallo venne riconosciuto assai utile per formare la parte superiore delle rotaie, sulla quale si esercita tutta la forza delle ruote motrici delle locomotive.

Piombo. Pb=1294,5.

§. **852.** — Il piombo è uno dei metalli che si conobbero dai popoli più antichi, perchè facile a ricavarsi dai suoi minerali, senza che perciò sia necessario ricorrere a complicati procedimenti, od a tempe-

rature molto elevate. Esso è poi nel novero dei metalli che maggiormente utili tornano alle arti, alle quali esso presta soccorsi, sia di per sè, sia combinato in diverse guise con altri metalli nelle leghe, e con corpi non metallici nei diversi composti ai quali esso dà origine.

L'estrazione del piombo dai suoi minerali, sarà argomento di cui ci converrà occuparci in altra occasione, perciocchè essa non potrebbe venir compresa da chi non conosce l'indole dei composti naturali (minerali di piombo), dai quali questo metallo si estrae. Il piombo infatti, tuttochè talvolta s'incontri nativo nel regno minerale (1), vi si trova tuttavia in così rari casi, ed in quantità così esili, che l'industria non potrebbe farne suo pro, se molti altri composti non esistessero (solfuro, carbonato, solfato ecc.), dai quali esso può estrarsi in quantità corrispondenti ai crescenti bisogni di quella.

§. **853.** — Il piombo puro ha splendore metallico, e colore bigio-azzurro: ha densità =11,445: è malleabile, e facilmente si conforma in lamine sia col martello, sia col laminatoio. Esso è pure duttile e si può conformare in fili, i quali non hanno tuttavia che poca tenacità; infatti un filo di questo metallo del diametro di 2 millimetri si rompe per un peso di 9 chilogrammi.

Il piombo può senza difficoltà piegarsi (2), limarsi, tagliarsi col coltello: i fili preparati con esso si possono piegare, ed annodare senza che si rompano. La poca coesione di cui gode questo metallo, fa sì che esso lasci una traccia bigia quando si frega sulla carta, sul legno ecc. Fregato colla mano comunica all'epidermide un odore spiacevole. È nel novero dei metalli i quali hanno maggior coefficiente di dilatazione. Una lastra di piombo lunga 350 metri, passando da 0 a +100°, diventa lunga 351 metri.

Solido alla temperatura ordinaria, il piombo si strugge ad una temperatura di +334° (3); fuso ed abbandonato a lento raffreddamento si solidifica (secondo Creighton a +322°,5), e si rappiglia in cristalli conformati in piramidi a quattro facce, od in ottaedri regolari. Al calore rosso-bianco esso bolle e si volatilizza; i suoi vapori sono

(1) Specialmente nei terreni volcanici.

(2) Si osserva la mollezza e pieghevolezza essere maggiori nel piombo che dopo la fusione si raffreddò lentamente, che in quello che subì un rapido raffreddamento. È adunque il piombo capace in certo modo d'una tempra.

(3) Secondo alcuni a +325°.

assai perniciosi alla salute dell'uomo. Alla temperatura ordinaria ed in contatto dell'aria il piombo conserva, ma per poco, lo splendore metallico: la sua superficie dopo qualche tempo si offusca in virtù di un sottil velo d'ossido che sovr'esso si forma (sottossido di piombo). Fuso e lambito dall'aria esso si ossida prontamente, e si copre d'uno strato di una sostanza d'aspetto terroso, la quale in sul principio non forma che un velo sottilissimo che riflette i colori dell'iride, ma continuando il riscaldamento e l'azione dell'ossigeno, si fa più spessa, e diventa una polvere di colore giallognolo (litargirio o protossido di piombo): tolto il primo strato di questo prodotto, e scoperto il metallo sottoposto, una nuova porzione di questo si ossida, talchè, continuando la medesima operazione, tutto il piombo si converte in protossido.

Il piombo non si altera in contatto dell'acqua distillata, se pure non concorre il contatto dell'aria: in questo secondo caso esso si copre alla sua superficie d'un velo bianco d'ossido idratato, che intorbida l'acqua, e di cui una piccola porzione vi si scioglie. Se oltre l'ossigeno concorra pure l'acido carbonico v'ha produzione di carbonato e d'idrato d'ossido di piombo: l'ossidazione in tal caso procede più rapidamente in virtù dell'azione che esercita l'acido carbonico. La presenza di una piccola quantità di solfato di calce nell'acqua rende meno facile l'ossidazione: dal che si spiega come l'acqua delle nostre sorgenti e dei fiumi che si conduce per tubi di piombo non rechi a questi una sensibile corrosione.

Il piombo non è aggredito che debolmente dall'acido cloridrico, il quale deve inoltre essere concentrato e bollente; resiste all'acido solforico debole; coll'acido solforico concentrato e bollente esso si ossida a dispendio dell'ossigeno dell'acido, con produzione d'acido solforoso e di solfato di piombo. L'acido nitrico è il suo dissolvente; questo lo ossida prontamente e lo converte in nitrato. Il contatto degli acidi anche deboli rende il piombo più che non è naturalmente proclive all'ossidazione. Così il piombo bagnato con acido acetico si ossida prontamente all'aria, e si converte in acetato.

§. **854.** — Il commercio non fornisce mai piombo puro, sibbene contenente più o meno ragguardevoli proporzioni di altri metalli, ferro, argento, stagno ecc. La presenza dell'argento lo rende spesso inetto a servire ad alcune operazioni docimastiche. Si ottiene puro piombo nei laboratorii decomponendo col calore il nitrato di protos-

sido, e riducendo quindi il piombo, scaldando con flusso nero l'ossido così ottenuto.

Il piombo è precipitato dalle soluzioni dei suoi sali allo stato metallico quando in esse s'immerge una lastra di zinco; la precipitazione succede talvolta rapidissima (soluzioni concentrate e leggermente acidulate), ed in tal caso il metallo si precipita come una muffa cenerognola o nera; tal'altra la precipitazione si fa lentamente (in soluzioni deboli neutre), ed il metallo ridotto si conforma in grosse lamine bianco-bigie, dotate di puro splendore metallico (albero di Saturno). Per l'incontro il piombo precipita dalle soluzioni dei loro sali molti altri metalli, cioè il rame, il bismuto, il mercurio, l'argento ecc.

§. **855.** — Gli usi del piombo sono molti: ridotto in lamiera esso serve ai costruttori per coprire gli edifizii, come le cupole delle chiese, i terrazzi e simili: pel qual uso esso si acconcia assai bene, siccome quello che si ossida bensì per le ingiurie atmosferiche, ma solo superficialmente. Le lastre di piombo sono impiegate nell'industria chimica per la costruzione delle camere di piombo nelle quali si fabbrica l'acido solforico, per la confezione delle caldaie che servono alla concentrazione dell'acido solforico debole che si estrae dalle camere, per l'evaporazione delle soluzioni d'allume, di solfato di ferro ecc. Cosiffatte caldaie si possono costruire senza saldature, bastando perciò che si pieghino convenientemente gli orli della lastra, e si fissino agli angoli. Alla costruzione delle grandi caldaie di piombo, le quali esigono l'accozzamento di molte lastre, serve acconciamente la saldatura autogena di cui già dicemmo altra volta (v. §. 52).

Tubi di piombo di differenti grandezze si adoprano nell'industria per condurre correnti d'acqua o di gas. L'acqua dei fiumi e delle sorgenti può impunemente passare per tubi di piombo senza che il metallo si ossidi ed esse si facciano insalubri. Non così l'acqua di pioggia, la quale come priva di sali e ricca d'aria e d'acido carbonico, prontamente intacca il piombo e si carica d'ossido. Quindi improvvido consiglio era quello, che si seguiva altra volta, d'intonacare di piombo le cisterne destinate a raccogliere l'acqua piovana per uso di bevanda.

I tubi di piombo si fanno talvolta piegando sopra se stessa una lastra di piombo nel senso della sua larghezza, avvicinandone i lembi e saldandoli: meglio riescono, perchè più resistenti, e perchè

esenti da saldature, i tubi fatti alla trafila, e quelli che si preparano ora di lunghezza indeterminata sforzando, col mezzo di un torchio idraulico, il piombo a passare per un foro annulare.

In generale il piombo dev'essere sbandito dalla fabbricazione di quei vasi nei quali o si preparano, o si conservano alimenti, o bevande, perciocchè l'ossido di piombo ed i suoi sali sono tutti sommamente perniciosi alla salute. Parimente è da riprovarsi l'uso di stagnare gli arredi da cucina con stagno che contenga notevole proporzione di piombo (1). Usasi ancora presso di noi il piombo in lamine sottili ad involgere il tabacco rapato, e presso alcuni paesi anche il tabacco destinato pei fumatori. In quest'ultimo caso può darsi che frantumi di piombo si mescano col tabacco: il fumo prodotto dal tabacco così impuro è ingrato e nocivo.

Il piombo serve a preparare proiettili per le armi da fuoco di piccol calibro, come fucili, carabine ecc.; le palle di forme e grossezze diverse per lo più si fanno di gitto, e potrebbero forse meglio fabbricarsi comprimendo il piombo a freddo in uno stampo. Serve pure il piombo a fabbricare la migliaruola o piombo da caccia, pei quali usi esso meglio si acconcia che altri metalli, pel suo buon prezzo, per la facilità del lavoro, e per la sua notevole densità. Di queste fabbricazioni, che qui solo accenniamo, diremo più particolarmente quando parleremo della tecnologia del piombo.

Usasi finalmente il piombo nell'arte docimastica per l'operazione della coppellazione, colla quale l'oro e l'argento si separano dai metalli stranieri coi quali essi si trovano uniti in lega. Si fa poi consumo di piombo assai ragguardevole nella preparazione di molti suoi composti, quali sono i suoi ossidi, il suo carbonato, gli acetati ecc.

---

(1) È uso comune di adoperare piombo da caccia nel lavare le bottiglie nelle quali si vuole conservare vino. Badisi tuttavia che non rimangano grani di piombo nelle bottiglie quando il vino vi si ponga: il piombo si discioglierebbe in più o meno grande quantità nel vino, il quale potrebbe per ciò contrarre proprietà venefiche.

PIOMBO ED OSSIGENO.

§. **856**. — Il piombo si unisce in molte proporzioni coll'ossigeno, onde risultano diversi ossidi che qui tosto enumeriamo, ponendo accanto ai loro nomi le formole che ne indicano la composizione.

1° il sottossido. . . . . . . Pb^2O
2° il protossido . . . . . . $Pb\,O$ o litargirio
3° il biossido . . . . $Pb\,O^2$ od ossido pulce.

Il biossido poi può combinarsi in varie proporzioni col protossido, e generare molti ossidi salini, i quali si comprendono sotto la denominazione di *minio*.

SOTTOSSIDO DI PIOMBO. $Pb^2O = 2689$.

§. **857**.—Già dicemmo che il piombo, fuso in contatto dell'aria, si copre d'un velo sottile d'ossido che ne appanna la superficie, e riflette i colori dell'iride. In questo primo ossidarsi del piombo si forma un composto che venne detto sottossido di piombo, che tuttavia non può ottenersi puro per tal modo (1). Si prepara puro quest'ossido scaldando a calore rosso nascente l'ossalato di protossido di piombo: il qual sale decomponendosi somministra ossido di carbonio ed acido carbonico, e lascia per residuo il sottossido (2). Questo è una polvere bigia, che si tenne come un miscuglio di protossido di piombo e di piombo metallico, ma che è veramente un grado speciale d'ossidazione. Esso contiene in 100 parti:

(1) Anche alla temperatura ordinaria il piombo si ossida all'aria, e si copre di un velo di sottossido.

(2) L'ossalato di piombo ha la formola PbO,C^2O^3. La decomposizione suindicata si esprime colla seguente equazione $2PbO,C^2O^3 = Pb^2O + C^4O^7 = 3CO^2 + CO$. Onde si scorge che i gas, che accompagnano la produzione del sottossido di piombo, sono un miscuglio d'acido carbonico e d'ossido di carbonio.

Piombo	96,28
Ossigeno	3,72
	100,00

dalla quale composizione si deduce che in esso 100 d'ossigeno stanno in combinazione con 2589 di piombo, ossia con 2 eq. di questo metallo.

Quest'ossido si risolve in piombo e protossido di piombo quando si scalda in vaso chiuso, e quando si tratta con un acido. Scaldato all'aria si accende e brucia assai vivamente convertendosi in protossido; bagnato con acqua ed esposto all'aria assorbe rapidamente ossigeno; ed insieme acido carbonico, e si cangia in carbonato di protossido.

Protossido di piombo o litargirio. PbO=1354,5.

§. **858.** — Il piombo fuso al calore rosso assorbe ossigeno dall'aria e si converte in una sostanza polverosa di colore giallognolo che prende presso i chimici il nome di *protossido di piombo* (1). Molti sali di piombo (il nitrato, il carbonato ecc.), sottoposti all'azione del calore, si decompongono, perdono il loro acido e lasciano per residuo il protossido di piombo, che può aversi per tal guisa purissimo, purchè purissimo sia pure il sale che si decompone.

Il protossido di piombo si trova in commercio, e si consuma nelle arti in gran copia; esso è conosciuto sotto i nomi di *litargirio* o *massicot*.

Proveniente dalle operazioni metallurgiche alle quali si assoggettano i minerali di piombo, esso non è mai puro, e contiene più o meno rilevanti proporzioni di ferro, rame, argento, e insieme alquanto carbonato e silicato di protossido di piombo, ed anche talvolta sensibili

(1) Il protossido di piombo è sempre un prodotto dell'arte. Si citano regioni, nelle quali si rinvenne protossido di piombo, che si tenne come un minerale speciale; è tuttavia da dubitarsi assai che si trattasse di prodotti di officine, nascosti accidentalmente sotto terreni di trasporto.

quantità di minio (vedi più sotto). Esso è una polvere più o meno aggrumata, formata di scaglie o lamelle lucenti, ora colorata in giallo pallido volgente al grigio od al verde (*litargirio d'argento*), ora tinta in giallo-rossiccio (*litargirio d'oro*). Esso può servire in tale stato a molti usi delle arti; per altri dev'esser purificato con metodi opportuni che accenneremo a suo tempo.

Il protossido di piombo preparato nei modi sovraccennati è anidro. Esso si compone in 100 parti di

Piombo	92,83
Ossigeno	7,17
	100,00

Si deduce da questa composizione che in esso per 100 d'ossigeno si contengono 1294,5 di piombo metallico, quantità che i chimici convennero di chiamare l'*equivalente del piombo*, cui essi indicano col simbolo Pb. La formola adunque del litargirio o protossido di piombo sarà $PbO = 1394,5$; essa esprime, come vedrassi in appresso, quella quantità di protossido di piombo che satura 1 eq. di un acido formando un sale neutro.

§. **859.**—Quando alla soluzione di un sale a base di protossido di piombo si aggiunge una soluzione di una base energica (potassa o soda caustica, od ammoniaca ecc.), si ottiene un precipitato bianco, il quale è un idrato contenente in 100 parti:

Protossido di piombo : . . .	97,38
Acqua	2,62
	100,00

e che perciò risulta dalla combinazione di 3 eq. di protossido di piombo con 1 eq. d'acqua, ed ha la formola $3PbO,HO$.

Il protossido di piombo idratato è una polvere bianca, la quale può essere seccata a temperatura alquanto superiore a $+100°$ senza perdere l'acqua d'idratazione: a temperatura alquanto più elevata si colora in bruno e si cangia in ossido anidro.

§. **860.**—Il protossido di piombo anidro è fusibile a temperatura non molto elevata, alquanto prima del calore rosso, e si fa compiutamente liquido. Col raffreddamento si solidifica in una massa cristallina

formata di lamelle esagonali. Talvolta esso si conforma in ottaedri od in dodecaedri romboidali. Se si fonde litargirio insieme con potassa caustica in un crogiuolo d'argento, e questo quindi si abbandona a lento raffreddamento, si ottiene una massa, da cui, tolta la potassa per mezzo dell'acqua, si ricavano cristalli cubici di protossido di piombo anidro.

Tanto il protossido di piombo anidro quanto l'idrato, sono sensibilmente solubili nell'acqua pura, purchè non intervenga acido carbonico; la soluzione può contenere fino ad $^1/_{7000}$ del suo peso d'ossido. L'acqua che tiene sali in soluzione non esercita sovr'esso azione sensibile sciogliente (1).

La soluzione acquosa di protossido di piombo ha reazione alcalina sulla tintura di curcuma e su quella di tornasole arrossata dagli acidi, si colora in nero-bruno per l'acido solfidrico, s'intorbida per l'azione dell'acido carbonico: filtrata attraverso alla carta ed in contatto dell'aria si spoglia del piombo che vi si contiene, talchè in essa scompaiono le reazioni sopraccennate.

Il protossido di piombo sia anidro, sia idratato in contatto coll'aria atmosferica ne assorbe acido carbonico. Così è raro, per non dire impossibile, trovare in commercio o nelle officine litargirio che non faccia effervescenza cogli acidi.

Il protossido di piombo si discioglie facilmente in quegli acidi che con esso fanno sali solubili, quali sono il nitrico, l'acetico: meno facilmente si unisce all'acido solforico ed agli altri acidi che generano composti insolubili, o poco solubili.

Quando ad una soluzione di un sale a base di protossido di piombo si aggiunge potassa o soda caustica in eccedenza, il precipitato che si forma al principio della reazione si ridiscioglie nel precipitante. Egualmente si discioglie il protossido di piombo nell'ammoniaca caustica, nell'acqua di calce ecc. Onde si scorge che il protossido di piombo, base assai potente relativamente agli acidi, si comporta come un acido colle basi gagliarde. I composti che risultano da queste

(1) L'ossido di piombo si scioglie assai meglio che nell'acqua pura nell'acqua zuccherata. Il litargirio puro vi si scioglie senza residuo: non così quello che contiene ossidi di rame, di ferro, silice ecc. Si vede pertanto che, col mezzo di una soluzione di zucchero, si può indagare e riconoscere se il litargirio del commercio sia puro od inquinato da corpi stranieri.

combinazioni chiamansi *piombiti* di potassa, di soda ecc. Quello a base di calce può ottenersi cristallizzato (1).

Le soluzioni dei piombiti alcalini possono servire a preparare protossido di piombo cristallizzato. Una soluzione di potassa saturata di litargirio per mezzo della bollizione abbandona pel raffreddamento una parte dell'ossido sotto forma di pagliuole gialle brillanti. Una soluzione di litargirio fatta con una soluzione bollente di soda segnante 40 o 45 gradi all'areometro, fornisce per raffreddamento cristalli cubici di colore rosso-roseo. Questi fatti ci dimostrano che il protossido di piombo può presentare colori diversi senza che si muti la sua composizione. Il litargirio del commercio non ha sempre il medesimo colore: esso è talvolta più chiaro, volgente al giallo, talaltra rossiccio. Quest'ultimo colore tuttavia può dipendere dalla presenza di alquanto minio (2).

Il litargirio scaldato in contatto dell'aria a temperatura di $+300^{\circ}$ incirca assorbe nuovo ossigeno, che con esso contrae chimica combinazione, facendolo passare ad un grado superiore d'ossidazione: il prodotto è quel corpo che chiamasi *minio*.

Il litargirio poi portato a fusione e tenuto in tale stato in contatto dell'aria assorbe ancora ossigeno, ma solo meccanicamente; col raffreddamento l'ossigeno assorbito se ne sprigiona.

Il protossido di piombo è facile a decomporsi sotto l'azione del calore pel contatto dei corpi riducenti, quali sono il carbonio, l'idrogeno ecc. Egli è appunto col soccorso di questi corpi stessi che si estrae il piombo dal litargirio che si fabbrica in grandi quantità nelle officine metallurgiche.

Il piombo che si ottiene dalla riduzione del litargirio contiene bene spesso una sensibile quantità di protossido di piombo, il quale lo rende agro, e ne scema la malleabilità.

Il protossido di piombo reagendo sotto l'influenza del calore coi

(1) Il piombito di calce è la precipua materia con cui si compongono quelle preparazioni cosmetiche, le quali si adoprano per tingere i capelli in nero o bruno; reagendo anche a temperatura ordinaria sulla sostanza dei capelli, dei peli ecc., ne fa, in virtù della sua reazione alcalina, sviluppare acido solfidrico, che genera solfuro di piombo; questo rimanendo aderente ai capelli, ai peli ecc., li tinge in nero più o meno intenso.

(2) Il litargirio scaldato a temperatura alquanto elevata è rosso: col raffreddamento si fa giallo.

corpi grassi in presenza dell'acqua, li saponifica come il farebbe una base alcalina (potassa, soda ecc.), ne risulta la conversione del corpo grasso in uno o più acidi grassi, i quali combinati col litargirio compongono con esso un sapone. Questo è insolubile nell'acqua, ma si scioglie sensibilmente nei corpi grassi e negli olii.

Una reazione di saponificazione ha luogo allorquando si fa reagire a caldo un olio seccativo (di lino, di noce ecc.), con litargirio, per convertirlo in vernice. L'olio reagendo sull'ossido di piombo lo saponifica, e scioglie una, tuttochè piccola, proporzione di sapone, e per questo fatto si trova disposto ad assorbire ossigeno dall'aria più sollecitamente che nol farebbe l'olio medesimo nel suo stato primitivo.

Il litargirio si comporta, siccome già fu detto, a modo di una base cogli acidi, ed a modo di un acido colle basi. Questa doppia azione di cui esso è capace si svela altresì nelle reazioni sue per via secca. Infatti, fuso con acido borico e con acido silicico, esso vi si vetrifica, agevolando singolarmente la fusione dell'acido silicico: di più, fuso con ossido di rame, o di ferro, o con altr'ossido metallico vi si combina in una specie di vetro.

Questa maniera di comportarsi per via secca del protossido di piombo, ci rende ragione dell'impiego che si fa di quest'ossido nella fabbricazione del cristallo, nella fabbricazione delle stoviglie di terra per coprirle di vetrina, nell'imitazione dei diamanti (*strass*), e delle pietre gemme ecc., e dell'influenza del piombo nell'operazione della coppellazione, per la quale si raffinano l'oro, l'argento ecc.

È il litargirio, come tutti i preparati di piombo, dotato di proprietà venefiche; quindi non sono mai troppe le precauzioni che si seguono nel triturare o nell'impiegare in diverse guise questo corpo, tutte tendenti ad evitare i danni che quest'ossido può produrre quando si introduca o nell'apparecchio digerente o nel respiratore allo stato di vapore, o di polvere sottile.

Dalle cose dette si comprende che numerose e frequenti sono le applicazioni di questo preparato, delle quali alcune già si accennarono, altre verranno indicate mano mano che ne avremo opportunità.

Biossido di piombo. PbO^2=1494,5.

§. **861**. — Il biossido di piombo è, come suona il suo nome, un composto che, per la stessa quantità di piombo, contiene una quantità d'ossigeno doppia di quella che si contiene nel protossido. Esso prende pure il nome d'*ossido pulce* dal suo colore brunoscuro; e finalmente chiamasi *acido piombico*, in virtù del suo modo di comportarsi colle basi.

Si prepara il biossido di piombo trattando minio del commercio con acido nitrico. Il minio è un composto di protossido e di biossido di piombo, in proporzioni tuttavia alquanto variabili. Di questi due ossidi il primo soltanto è capace di unirsi all'acido nitrico, non il secondo che non ha proprietà basiche.

Pertanto a preparare il biossido di piombo si diluisce minio in sufficiente quantità d'acqua, poi questa si porta alla bollizione e vi si aggiunge alquanto acido nitrico, il quale fa tosto passare il colore del minio dal rosso al bruno, indizio questo che una parte di biossido è posta in libertà: l'acido nitrico frattanto si satura compiutamente di protossido di piombo, con cui forma nitrato di piombo solubile: si abbandona il miscuglio a breve riposo; decantato il liquido fattosi limpido, si versa nel vaso nuova quantità d'acqua e nuovo acido nitrico, e si rinnova la reazione col soccorso del calore; così si procede fintanto che una nuova bollizione coll'acido nitrico non esporti più nulla di protossido, ed il residuo insolubile abbia preso il colore bruno schietto che è suo proprio. Si lava il prodotto così ottenuto con acqua bollente, finchè ne scompaiano le ultime tracce di nitrato di piombo e dell'acido nitrico impiegato, poi si essica a moderato calore.

Il biossido di piombo si genera ogni qualvolta un sale di protossido di piombo, solubile od insolubile che sia, viene a reagire con ipoclorito di calce, od altro ipoclorito alla temperatura di +70° o +80°. L'ipoclorito come corpo ossidante porta in tal caso il protossido al superiore grado possibile d'ossidazione, e lo converte in biossido che si precipita. Il cloro libero e l'acido ipocloroso producono lo stesso effetto.

§. **862**.—Il biossido di piombo è una polvere di colore bruno-scuro (colore *puce* dei Francesi) quasi nero, che tuttavia si fa alquanto

chiaro col tempo. È buon conduttore dell'elettricità. Quando si tocca colle mani umide esso spande un odore spiacevole che accenna a quello del cloro, e ciò per l'azione che sovr'esso esercitano le materie della traspirazione cutanea. È questo corpo sommamente facile a decomporsi, ed in tutte le sue reazioni si comporta come un corpo ricco d'ossigeno, instabile, e perciò potentemente ossidante. Scaldato infatti in un tubo di vetro sulla fiamma d'una lampada si decompone, fornisce ossigeno libero purissimo, e si converte in protossido. 1494,5 di quest'ossido danno per l'accennata decomposizione 100 d'ossigeno, ed un residuo di 1394,5 di litargirio. Dal che si deduce che 100 parti di quest'ossido contengono :

Piombo	86,62
Ossigeno	13,38
	100,00

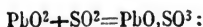
e che in altri termini esso risulta da 1 eq. di piombo combinato con 2 eq. d'ossigeno, giusta la formola PbO^2. Dei 2 eq. d'ossigeno che esso contiene un solo è discacciato dal calore, rimanendo come residuo il litargirio, o protossido di piombo PbO.

Se si scalda biossido di piombo con corpi combustibili questi ardono vivamente. Misto con $^1/_5$ od $^1/_6$ del suo peso di fiori di solfo, e triturato fortemente in un mortaio, detuona debolmente : il solfo brucia a dispendio del suo ossigeno, e si converte in acido solforoso.

Bagnato con ammoniaca esso cede del suo ossigeno a questa, e la ossida bruciandone l'idrogeno e l'azoto, generando perciò acqua ed acido nitrico, questo si combina con una parte di protossido residuo dalla decomposizione del biossido e lo converte in nitrato :

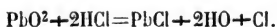
$$8PbO^2 + AzH^3 = PbO,AzO^5 + 7PbO + 3HO.$$

Posto in contatto coll'acido solforoso gasoso, il biossido di piombo lo assorbe prontamente convertendolo in acido solforico, e mutandosi in solfato di protossido di piombo. Ogni equiv. di biossido =1494,5 si satura di 1 eq. d'acido solforoso =400, e genera 1 eq. di solfato di protossido di piombo =1894,5. La qual reazione si esprime dalla equazione

$$PbO^2 + SO^2 = PbO,SO^3 :$$

in questa reazione il biossido di piombo si fa talvolta incandescente.

Aggiunto il biossido di piombo ad una soluzione d'acido solforoso nell'acqua, fa scomparire l'odore caratteristico di questa, e si converte in una polvere bianca insolubile (solfato di protossido di piombo). Per la reazione indicata il biossido di piombo è impiegato dai chimici nell'analisi dei corpi gasosi, per assorbire il gas acido solforoso che si trovasse misto con altri gas ecc.

L'acido cloridrico reagendo col biossido di piombo genera protocloruro di piombo, e cloro che si svolge. In ciò, come per altri suoi caratteri, il biossido di piombo si assomiglia al biossido di manganese. Ogni equivalente di biossido di piombo reagisce con 2 eq. d'acido cloridrico, dei quali uno fornisce il cloro necessario a produrre protocloruro di piombo, l'altro è decomposto dall'equivalente d'ossigeno che costituisce il piombo in biossido, e genera acqua e cloro che si svolge, siccome si scorge dall'equazione

$$PbO^2+2HCl=PbCl+2HO+Cl.$$

§, **863**. — Il biossido di piombo si comporta con le basi come un acido, e forma con esso dei composti salini che prendono il nome generico di *piombati*. Così fondendo in un crogiuolo d'argento potassa caustica idratata, ed aggiungendovi biossido di piombo, si ottiene una massa, la quale lisciviata dopo il raffreddamento fornisce una soluzione da cui si separano cristalli di *piombato di potassa*, KO,PbO^2+3HO, conformati in cubi incolori. Altri piombati si possono pure ottenere con metodo analogo: essi sono insolubili: quello di soda è poco solubile nell'acqua.

Il biossido di piombo non ha molte applicazioni nelle arti: nell'arte tintoria esso torna utile quando si vogliono distruggere materie coloranti già fissate sulla tela; esso serve pure come mordente, e talvolta come materia colorante. Questo stesso ossido venne adoperato nella preparazione dei solfanelli a fregamento, ma il suo impiego non è esente da pericolo di esplosione.

Composti di Biossido e di Protossido di Piombo.
Minio.

§. **864.** — Trovasi in commercio un ossido di piombo di elegante colore rosso più o meno intenso e di varia gradazione, a cui si dà il nome di *minio*, o *rosso di piombo*, e che si adopera come sostanza colorante dai pittori, dai colorai ecc. È questo un prodotto che si ottiene esponendo il protossido di piombo (litargirio), ridotto a polvere sottilissima colla macinazione e colla levigazione, in un forno, ad una temperatura elevata bensì, ma non tale da portarlo alla fusione (rosso nascente), chiudendo quindi il forno e moderando il raffreddamento per modo che esso riesca lentissimo. Egli è durante l'abbassamento di temperatura che il litargirio assorbe nuovo ossigeno dall'aria contenuta nel forno, e si converte in minio. Dopo questa prima operazione si tritura nuovamente il prodotto ottenuto, quindi si riporta nel forno in cui si assoggetta a nuovo riscaldamento ed a novella fissazione di ossigeno.

Giova ad ottenere un prodotto di buona qualità l'adoperare litargirio per quanto si può puro da metalli stranieri; meglio riesce quello che non venne assoggettato in precedenza a fusione, perciocchè più facilmente si divide in particelle sottili, e queste hanno minor coesione e più facilmente si sopraossidano.

V'ha una specie di minio che ha colore alquanto ranciato, e prende il nome di *rosso di Parigi*, *minio ranciato* o *minio inglese*, e si prepara calcinando in un forno il carbonato di protossido di piombo: la calcinazione discaccia l'acido carbonico; il residuo si sopraossida e si converte in minio, il quale tuttavia contiene sempre alquanto acido carbonico, e fa effervescenza cogli acidi.

Da questo breve cenno intorno alla preparazione del minio, si comprende come non sempre identico debba riuscire questo prodotto; esso infatti non ha sempre la medesima gradazione di colore, e ben sovente contiene una più o meno ragguardevole quantità di protossido *non alterato*: il che facilmente si può riconoscere facendo digerire il minio in una soluzione concentrata di potassa o di soda caustica, la quale discioglie il litargirio superstite all'ossidazione, generando piombito di potassa o di soda, senza punto alterare il minio.

§. **864** *bis*.—Purificato col mezzo accennato, è il minio una polvere

di colore rosso vivo, la quale per la calcinazione a temperatura elevata si decompone in ossigeno che si svolge, ed in protossido di piombo che rimane inalterato. Esso non è basico; trattato con un acido si decompone, cede protossido di piombo, e si colora in bruno nero per isolamento di biossido di piombo (ossido pulce) (1). Trattato con acido cloridrico si cangia in protocloruro con isvolgimento di cloro. Reagendo con corpi ossidabili cede ad essi ossigeno, e si converte in protossido.

La composizione più frequente del minio, quale si ottiene per mezzo dell'ossidazione del litargirio di cui abbiamo parlato, purificato tuttavia col trattarlo con soluzione di potassa o soda caustica, è la seguente:

Piombo	90,66
Ossigeno	9,34
	100,00

la quale si traduce nella formola Pb^3O^4, rappresentante un composto di 3 eq. di piombo con 4 eq. di ossigeno. La reazione di cui abbiamo più sopra tenuto discorso per cui il minio trattato col mezzo di un acido (acido nitrico ad esempio) si converte in biossido ed in protossido che si salifica dall'acido, induce a considerare questo composto come un ossido salino, in cui le parti dell'acido sono fatte dal biossido, e quelle della base dal protossido. La formola Pb^3O^4 d'altronde si scinde naturalmente in $2PbO+PbO^2$, onde il minio sarebbe il piombato di protossido di piombo con 2 eq. di base. La qual sentenza verrebbe avvalorata dalla seguente osservazione. Se ad una soluzione di protossido di piombo (PbO) nella potassa caustica (piombito di potassa) si aggiunge soluzione di piombato di potassa (KO,PbO^2), si ottiene tosto un precipitato di bel colore rosso di minio, che prende una tinta ancor più vivace per l'essiccamento. Evidentemente il precipitato suddetto risulta dalla diretta combinazione dell'acido piombico col protossido di piombo.

La composizione del minio può tuttavia considerarsi sotto un altro

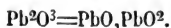
(1) L'acido acetico concentrato fa eccezione: lo discioglie e lo converte in acetato, il quale tuttavia si decompone quando vi si aggiunge acqua, nel qual caso si depone biossido.

aspetto. Infatti si può ravvisare nella formola Pb^3O^4 quella di un composto di protossido di piombo PbO con un ossido speciale del piombo, che avrebbe la composizione di un sesquiossido Pb^2O^3.

Il sesquiossido di piombo infatti si può ottenere facendo reagire una soluzione di un ipoclorito alcalino con una soluzione di protossido di piombo nella potassa o nella soda. Il miscuglio, limpido dapprincipio, s'intorbida dopo qualche tempo, e depone un precipitato giallo rosso, il quale è l'idrato di sesquiossido di piombo; è una specie di minio in cui 2 eq. di piombo si trovano combinati con 3 eq. di ossigeno. La sua formola Pb^2O^3 corrisponde alla seguente composizione in 100:

Piombo	89,61
Ossigeno	10,39
	100,00

Quest'ossido ha come il minio ordinario la proprietà di decomporsi pel calore in ossigeno ed in protossido, che resiste al calore senza più alterarsi; esso si risolve sotto l'azione degli acidi in biossido di piombo (ossido pulce) ed in protossido che si unisce coll'acido e si salifica: ond'è che meritamente lo si considera come il piombato di protossido di piombo con 1 eq. solo di base.

$$Pb^2O^3 = PbO,PbO^2.$$

Altri composti di protossido e biossido di piombo si conoscono, dei quali la composizione si rappresenta dalle formole Pb^4O^5 e Pb^6O^7; questi possono ravvisarsi come composti giusta le formole $3PbO,PbO^2$ e $5PbO,PbO^2$; essi non hanno veruna applicazione nelle arti.

§. **865**. — Il minio si trova in commercio talvolta falsificato coll'addizione di materie terrose di colore rosso, quali sono le ocre, la polvere di mattoni e simili. La frode è facile a riconoscersi calcinandone una porzione per convertirla in protossido, e disciogliendo questo con acido acetico o con acido nitrico debole. Le materie terrose rimangono qual residuo insolubile.

Il minio può contenere ferro, rame, argento ed altri metalli stranieri; diremo a suo tempo come vi si possano riconoscere.

Il minio ha numerose applicazioni nella pittura ad olio, nell'arte del verniciatore, del coloraio ecc.; è un colore vivace che tuttavia si

altera per l'azione dell'acido solfidrico e del solfidrato d'ammoniaca, e si annerisce. Adoprasi pure il minio nella fabbricazione delle carte colorate, delle carte dipinte ed impresse ecc. Nella fabbricazione dei cristalli usasi sostituire il minio al litargirio, perchè generalmente più puro, e perchè col suo ossigeno (che si sviluppa nella fusione) può determinare sia la sopraossidazione del ferro che per avventura si contenesse nella pasta del cristallo, sia la combustione delle particelle carbonose che darebbero al cristallo una tinta nerognola. Esso è pure una delle sostanze che s'impiegano per comporre la vernice con cui si coprono le stoviglie di terra più fine e pregiate, perciocchè fuso con acido silicico e con altri ossidi metallici, si converte in litargirio, e come questo si vetrifica.

Il minio misto con olio seccativo serve a fare un mastice col quale i calderai chiudono le commessure delle caldaie a vapore.

Il minio è sostanza velenosa, come il sono le preparazioni tutte di piombo. Egli si comprende perciò quanto riprovevole debba tenersi l'uso (vietato dalle leggi) di colorare con esso i confetti, ed in genere le sostanze alimentari, le quali, quando pure taluno abbia talento di colorarle in rosso, possono tingersi assai acconciamente con colori innocenti tratti dai vegetali. Usasi pure il minio a colorare in rosso le ostie delle quali facciamo uso per suggellare le lettere: questo impiego del minio non è riprovevole in sè; ma sono da ammonirsi i bambini che si guardino dal mangiare, come essi fanno talvolta, siffatte ostie, che non sono nè alimento, nè confetto, e che possono tornar loro grandemente nocevoli.

Piombo e Carbonio. Carburo di Piombo.

§. 866. — Quando si scalda in un crogiuolo coperto un miscuglio di litargirio e di carbone ridotto in polvere sottile, si ottiene una materia nera polverosa, la quale è di carburo di piombo. Egualmente si ottiene carburo di piombo allorchè si decompone in vaso chiuso il cianuro di piombo.

È il carburo di piombo una sostanza che non ha aspetto metallico, la quale talvolta è piroforica, e si accende spontaneamente all'aria: sempre poi si accende quando lo si viene a toccare con un corpo in-

candescente. Ardendo in contatto dell'aria esso si spoglia del suo carbonio; mentre il piombo si riduce in massima parte allo stato metallico. Se l'operazione si eseguisce in un crogiuolo, il metallo fuso si riunisce nel fondo di esso in un regolo.

Piombo e Solfo.

§. **867.** — Si conoscono parecchi composti di piombo e solfo. Di questi uno, il protosolfuro PbS, è il più importante a conoscersi: gli altri i quali ci rappresentano i gradi di solfurazione del piombo superiori al protosolfuro, oltrechè non furono ancora studiati accuratamente, non hanno per noi importanza di sorta. Due solfuri di grado inferiore al protosolfuro si conoscono: essi hanno le formole Pb^4S e Pb^2S. Di questi diremo poche parole discorrendo del monosolfuro.

Protosolfuro o Monosolfuro di Piombo. PbS=1494,5.

§. **868.** — Il piombo fuso insieme con solfo si converte in monosolfuro: la combinazione si effettua con debole incandescenza; il prodotto è una massa porosa, la quale, fusa in vaso chiuso a calore rosso bianco, prende struttura cristallina ed aspetto metallico. Questo corpo è volatile ad altissima temperatura, e si sublima puranche, siccome avviene talvolta nei forni metallurgici.

Si trova in natura nel regno minerale questo solfuro, che i mineralogi designano col nome di *Galena* o *piombo solforato*: sostanza che ha colore grigio di piombo, splendore metallico, struttura cristallina. La forma sua più frequente è quella del cubo o dell'ottaedro regolare. È fragile e facile a ridursi in polvere; ha densità =7,7591; è fusibile al cannello; è ossidabile all'aria sotto l'influenza di temperatura elevata.

Questo minerale si presenta ben sovente in filoni più o meno ricchi, nei quali esso frequentemente è misto coi solfuri di zinco, di ferro, di rame, con solfato di barita, con fluoruro di calcio ecc. Esso è per

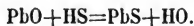
lo più cristallino, ma si presenta pure talvolta in piccole masse globulari, in masse stratificate a modo di stalattiti ecc.; talvolta pure in polvere più o meno grossa mista con sabbia.

Il protosolfuro di piombo si compone in 100 parti da

Piombo	86,62
Solfo	13,38
	100,00

Dal che si deduce che esso risulta dalla combinazione di 1 eq. di piombo =1294,5 con 1 eq. di solfo =200. La sua formola è PbS.

Si ottiene protosolfuro di piombo quando si fa reagire acido solfidrico sopra protossido di piombo sottilmente diviso. I due corpi si scompongono a vicenda con produzione d'acqua e di solfuro di piombo

$$PbO+HS=PbS+HO.$$

La reazione si fa più facile quando il protossido di piombo si trova sottilmente diviso e diluito nell'acqua, e più facilmente ancora quando il protossido di piombo si trova allo stato d'idrato.

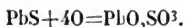
I sali di piombo tutti sono decomposti dall'acido solfidrico; l'ossido ne viene separato e convertito in solfuro; l'acido ne vien posto in libertà. Quindi l'acido solfidrico è un mezzo eccellente per cui svelare la presenza del piombo, e separare questo dagli altri metalli che non sono precipitabili dall'acido solfidrico. Una soluzione di 1 parte di un sale di piombo in 100000 parti d'acqua, si colora in bruno dall'acido solfidrico. Il solfuro di piombo non è decomposto dagli acidi come il farebbero i solfuri di ferro, di manganese ecc.

Il solfuro che l'acido solfidrico precipita dalle soluzioni dei sali di piombo, è in principio di colore bruno, ma prende bentosto un colore nero schietto (1).

(1) Per questa ragione i sali di piombo possono servire a modo d'inchiostro simpatico. Si scriva sopra una carta bianca con soluzione di acetato di piombo od altro sale solubile di questo metallo; i caratteri saranno invisibili, finchè la carta si esponga all'azione dell'acido solfidrico gasoso o sciolto nell'acqua, il quale tosto li farà comparire con una tinta bruna dapprima, poi nera. Egli è per tal guisa che alcuni giocolieri fanno apparire, sopra pezzi di carta bianchi, o numeri, o leggende di buona o cattiva ventura, dando a credere agli ignoranti che ciò avvenga per virtù soprannaturali. I pezzi di carta sono scritti dal giocoliere con soluzione

Parimente si produce protosolfuro di piombo allorchè si aggiunge ad una soluzione di un sale di piombo una soluzione di un solfuro alcalino (monosolfuro di potassio o di sodio, solfidrato d'ammoniaca ecc.). Il che vale tanto pei sali di piombo solubili quanto per gli insolubili. Il vetro stesso piombifero (silicato di ossido di piombo) si annerisce quando sta lungo tempo in reazione con un solfuro alcalino.

§. **869**. — Il protosolfuro di piombo è insolubile nell'acqua; non si decompone per l'azione degli acidi solforico e cloridrico (1). L'acido nitrico lo aggredisce col soccorso del calore, ne ossida i componenti, e lo converte in solfato di protossido

$$PbS+4O=PbO,SO^3.$$

Egualmente il solfuro di piombo si cangia in solfato allorchè viene a contatto di corpi ossidanti, quali sono l'acqua di cloro, le soluzioni degli ipocloriti, e l'acqua ossigenata. L'azione di questi corpi non ha più mestieri di essere dichiarata (2).

Scaldato in contatto dell'aria a temperatura elevata (in un forno a riverbero), il monosolfuro di piombo soffre un'ossidazione compiuta; il piombo si converte in protossido, una parte del solfo si converte in acido solforoso che si sprigiona e lascia protossido libero: un'altra parte si cangia in acido solforico che genera solfato di piombo combinandosi con una parte del protossido.

Il solfuro di piombo scaldato insieme con basi energiche (potassa, soda, calce ecc.), o coi loro carbonati, si decompone, cede il suo solfo ai metalli alcalini, e si cangia in piombo metallico. Il ferro, il rame, lo zinco ecc. scaldati con solfuro di piombo, ne tolgono il solfo, e riducono il piombo allo stato metallico. Sopra queste ultime rea-

di un sale di piombo: essi mostrano visibili i caratteri dopo qualche tempo di soggiorno in una cassetta in cui trovasi un polisolfuro alcalino, il quale, lentamente decomponendosi per l'acido carbonico dell'aria, genera acido solfidrico.

(1) Una lunga reazione dell'acido cloridrico sul solfuro di piombo può mutarlo in cloruro, con isvolgimento d'idrogeno solforato.

(2) Il solfuro di piombo precipitato di recente per via umida, e perciò in polvere minuta, è assai proclive ad ossidarsi: esso assorbe l'ossigeno dall'aria atmosferica e si cangia in solfato, e ciò talvolta con elevazione di temperatura bastevole perchè si mostrino fenomeni di combustione. L'azione dell'acqua ossigenata sul solfuro di piombo dà ragione dell'impiego dell'acqua suddetta nel ristauro dei quadri anneriti dall'acido solfidrico (v. §. 530).

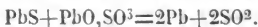
zioni si fonda il metodo col quale si saggiano i solfuri di piombo per riconoscere la quantità di metallo che essi contengono.

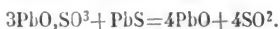
Il nitrato di potassa fuso in proporzione conveniente con solfuro di piombo, ne ossida il solfo convertendolo in acido solforico, il quale genera solfato di potassa: mentre il piombo si riduce a metallo.

Se si scaldano insieme litargirio e solfuro di piombo si ha produzione d'acido solforoso, e riduzione del piombo tanto del solfuro quanto del litargirio. La reazione si esprime dalla seguente equazione:

$$2PbO+PbS=3Pb+SO^2.$$

Se si scalda solfuro di piombo con solfato di piombo a temperatura conveniente, si ottiene piombo metallico ed acido solforoso

$$PbS+PbO,SO^3=2Pb+2SO^2.$$

Se abbonda il solfato di piombo, a vece di piombo metallico si ottiene litargirio ed acido solforoso

$$3PbO,SO^3+PbS=4PbO+4SO^2.$$

§. **870.** — Il solfuro di piombo fuso con piombo metallico si cangia in sottosolfuri. Di questi se ne conoscono due. In uno d'essi 4 eq. di piombo stanno combinati con 1 eq. di solfo. Nell'altro 2 eq. di piombo stanno uniti ad 1 eq. di solfo; le loro formole pertanto sono Pb^4S e Pb^2S. Questi solfuri quando vengono a soggiacere a temperatura molto elevata si risolvono in monosolfuro di piombo e piombo metallico.

Queste ultime reazioni si presentano durante le operazioni metallurgiche colle quali si ricava il piombo dalla galena.

§. **871.** — Il solfuro di piombo naturale o galena ha grande valore quale minerale da cui si ricava pressochè tutto il piombo che si versa in commercio. Vedremo tra poco che per lo più questo minerale contiene insieme col piombo l'argento, nel qual caso esso si lavora ad un tempo per l'estrazione dei due metalli, con procedimenti che verranno descritti a suo tempo.

Il solfuro di piombo, ridotto in polvere sottile, è conosciuto dai fabbricanti di terraglie sotto il nome di *Alquifoux*, e serve loro per la preparazione della vernice o vetrina con la quale essi coprono le superficie delle stoviglie comuni. S'impiega pure la galena polverizzata per coprirne la carta e darle il colore e l'aspetto bianco nerognolo di alcuni metalli.

Piombo e Cloro. Cloruro di Piombo. PbCl=1737,5.

§. **872.** — Il piombo scaldato nel gas cloro si converte in protocloruro, senza tuttavia presentare fenomeni di combustione.

Quando si tratta protossido di piombo con acido cloridrico, si ottiene una polvere bianca cristallina di protocloruro di piombo.

Egualmente si ottiene questo prodotto quando ad una soluzione di un sale di piombo si aggiunge soluzione di un cloruro alcalino (di sodio, di potassio).

L'acido cloridrico concentrato non aggredisce che difficilmente e colla bollizione il piombo metallico, e lo converte lentamente in protocloruro con isvolgimento d'idrogeno; il concorso dell'aria atmosferica rende più facile la reazione dell'acido sul metallo, ossidando questo, e generando protossido, il quale coll'acido cloridrico forma protocloruro.

Questo composto contiene in 100 parti

Piombo	74,50
Cloro	25,50
	100,00

in esso 1 eq. di piombo sta unito ad 1 eq. di cloro, onde la sua formola PbCl.

È un corpo bianco, pochissimo solubile nell'acqua (1 parte in 33 parti d'acqua bollente, ed in 135 parti d'acqua fredda); ottenuto per precipitazione ha forma confusamente cristallina: sciolto nell'acqua bollente se ne separa col raffreddamento sotto forma di cristalli (prismi a 6 facce, o lamelle brillanti d'aspetto perlato). Si scioglie facilmente nell'acido cloridrico; è insolubile nell'alcool. È fusibile: pel raffreddamento si converte in una massa bigia trasparente flessibile, che si può tagliare col coltello (*piombo corneo* degli antichi (1). A temperatura elevata e coll'intervento dell'aria si volatilizza in parte, perdendo cloro; il residuo è ossicloruro di piombo.

(1) S'incontra molto raramente questo corpo in natura; i mineralogi lo chiamano ***Kerasina*** o ***piombo corneo***. È misto di carbonato di piombo.

Il protocloruro di piombo trattato con un alcali si decompone, fornisce dapprima un *ossicloruro*, quindi per ulteriore reazione si muta in pretto protossido di piombo.

§. **873.** — Il protocloruro di piombo può combinarsi col protossido di piombo a proporzioni diverse, onde nascono composti che si appellano *ossicloruri*. Essi hanno tutti un colore giallo più o meno schietto o più o meno intenso. Si conosce dai pittori sotto i nomi di *giallo minerale*, *giallo di Parigi*, *giallo di Cassel* ecc., un ossicloruro di piombo in cui 1 eq. di cloruro di piombo è combinato con 7 eq. di protossido (PbCl,7PbO); esso si prepara in più modi: o fondendo direttamente in un crogiuolo 1 parte di cloruro di piombo con 7 od 8 parti di litargirio; i due corpi si uniscono in questo caso direttamente: o facendo un miscuglio di 10 parti di litargirio e 7 parti di cloridrato d'ammoniaca, e scaldandolo in un crogiuolo. Il cloro del sale ammonico si sostituisce all'ossigeno di una parte del litargirio, e genera cloruro; l'ossigeno che abbandonò il piombo si unisce all'idrogeno del cloridrato d'ammoniaca, e genera acqua; si sprigiona azoto; il cloruro di piombo si combina col litargirio superstite, e forma l'ossicloruro. La reazione è accompagnata per lo più da riduzione di alquanto piombo metallico.

Sembra che il cloruro di piombo ed il protossido di questo metallo si possano unire in molte proporzioni e diverse per la via secca.

Per via umida si prepara facilmente un ossicloruro di piombo, diluendo nell'acqua litargirio in polvere sottile, aggiungendovi da $^1/_8$ ad $^1/_4$ del suo peso di sale marino, e scaldando il miscuglio. Il litargirio si rigonfia, e perdendo il suo colore si fa bianco e si converte in ossicloruro. Evidentemente una parte di cloruro di sodio (sale marino) si decompone con una parte equivalente di litargirio, scambiando componenti, onde risultano cloruro di piombo e soda caustica (PbO+NaCl=NaO+PbCl). Il protocloruro di piombo si unisce quindi con litargirio non alterato, e forma l'ossicloruro.

Questo composto lavato ed asciugato si converte in una polvere bianca opaca, analoga all'aspetto al carbonato d'ossido di piombo: è solubile nell'acido nitrico, e ne è convertito in un misto di cloruro e nitrato. Abbandonato all'aria assorbe acido carbonico. Scaldato a moderato calore, prende il colore giallo degli ossicloruri preparati per via secca.

Venne questo preparato proposto come succedaneo del carbonato

di piombo nella pittura ad olio, e per uso dei verniciatori. Ma ha poco corpo, quindi è mestieri adoperarne una proporzione maggiore di quella che si esigerebbe di carbonato di piombo. D'altra parte l'uso invalso al presente di sostituire ai preparati di piombo l'ossido di zinco, scema d'assai l'importanza tecnica e commerciale di questo preparato.

Calcinato l'ossicloruro di cui discorriamo, prende il nome di *giallo inglese* o *giallo privilegiato (Jaune brèveté* dei francesi, *Patent yellow* degli inglesi), ed è impiegato come colore nella pittura ad olio.

Piombo e Iodio. Ioduro di Piombo. PbI=2880,5.

§. **874.** — Quando ad una soluzione di un sale a base di protossido di piombo si aggiunge soluzione di ioduro di potassio, si ottiene un precipitato di colore giallo dorato, che è il ioduro di piombo; corpo poco solubile nell'acqua fredda, alquanto più solubile nell'acqua bollente, e che da essa si separa per raffreddamento sotto forma di pagliuole esagonali dotate di bellissimo splendore. È questo corpo formato da 1 eq. di piombo ed 1 eq. di iodio. La sua formola PbI corrisponde alla composizione seguente:

Piombo	44,94
Iodio	55,06
	110,00

La reazione per cui si genera il ioduro di piombo è una di quelle mercè le quali si svela la presenza del piombo nelle soluzioni metalliche, ed a cui ricorrono i chimici in alcuni casi di analisi qualitativa.

Protossido di Piombo ed Acido Carbonico. Carbonato di Piombo. PbO,CO^2=1669,5.

§. **875.** — Già dicemmo che il litargirio, e l'idrato di protossido di piombo ottenuto per precipitazione, assorbono dall'aria l'acido car-

bonico. Più facilmente tuttavia ha luogo l'assorbimento dell' acido carbonico coll'ossido idratato.

Si ottiene facilmente carbonato di protossido di piombo aggiungendo soluzione di un carbonato alcalino ad una soluzione di un sale di piombo (nitrato, acetato ecc.).

Così preparato, è il carbonato di protossido di piombo una polvere bianca (1), la cui densità è tra 5,55 e 6,41 ; insolubile nell'acqua ; solubile per l'incontro in un'acqua contenente acido carbonico, ed in una soluzione di potassa o di soda caustica; solubile nell'acido nitrico e nell'acido acetico, senza residuo e con effervescenza per isvolgimento d'acido carbonico; inalterabile all'aria, questo corpo si annerisce ogni qual volta vien tocco dall'acido solfidrico o da solfidrato d'ammoniaca, convertendosi in solfuro di piombo. Colla calcinazione esso perde l'acido carbonico, e si cambia in litargirio.

Il carbonato di piombo è anidro; contiene in 100 parti

Protossido di piombo	83,53
Acido carbonico	16,47
	100,00

dal che risulta che in esso 1 eq. di protossido di piombo è combinato con 1 eq. d'acido carbonico. La sua formola è PbO,CO^2.

Trovasi questo corpo in natura nel regno minerale, e costituisce quella specie che prende i nomi di *cerusa nativa*, o *piombo carbonato*, o *piombo bianco*, od anche *minio nativo*. È sostanza che talvolta si presenta in cristalli (prismi esagonali variamente modificati, o dodecaedri a triangoli isosceli ecc., ovvero prismi sottilissimi ed aghiformi), talvolta anche in masse stalattiformi e stratificate, od in masse amorfe contenenti materie straniere. Ha densità =6,729; è fragile, alquanto più duro del carbonato di calce; i suoi cristalli hanno splendore adamantino. Scaldato al cannello sul carbone o nella fiamma riducente, fornisce piombo metallico. Si discioglie negli acidi con effervescenza, e fornisce una soluzione che ha i caratteri delle soluzioni di sali di piombo.

È spesso questo carbonato misto alla galena; esso si trova assai

(1) Se il sale di piombo che si precipita è impuro, il colore del carbonato volge ora al giallo, ora all'azzurro.

abbondante in Inghilterra, in Francia, in Siberia ecc. (1), ed è nel novero dei minerali che servono all'estrazione del piombo.

§. 876. — Il carbonato neutro di piombo si combina facilmente con l'ossido di piombo, onde nascono diversi carbonati basici; essi si conoscono in commercio sotto i nomi di *cerusa*, o *biacca*, o *bianco di piombo*. Vario è il metodo che si segue per fabbricare questo prodotto per uso delle arti; essi verranno esposti in altra occasione. La cerusa preparata col metodo detto degli Olandesi venne trovata composta di 2 eq. di carbonato ed 1 eq. di ossido di piombo idratato ($2(PbO,CO^2)+PbO,HO$). Altra volta una cerusa stata analizzata da Mulder si presentò come un composto di 3 eq. di carbonato ed 1 eq. di protossido idratato ($3(PbO,CO^2)+PbO,HO$). Il modo col quale questo prodotto si ottiene industrialmente, è tale che induce a credere doversi in esso trovare composizioni variabili ed anche diverse dalle accennate.

Il carbonato di piombo è sostanza che si falsifica ben sovente in commercio, o per dir meglio nelle officine medesime nelle quali lo si produce. Sempre ciò si fa coll'addizione di sostanze le quali sieno di vil prezzo, e per la loro bianchezza e densità si assomiglino alla cerusa. Tali sono specialmente il solfato di barita naturale od artificiale, il solfato di piombo, il solfato di calce, il carbonato di calce, od anche talvolta argille perfettamente bianche. Queste sostanze tutte, tuttochè non sieno nocive all'esterna apparenza della cerusa, nocciono tuttavia alle sue applicazioni nell'arte del verniciatore, del coloraio, in quanto che esse hanno minor corpo del carbonato di piombo, e coprono per ciò meno bene. Nocciono in più alto grado il carbonato di calce (creta) e l'argilla, le quali sostanze danno alla vernice ad olio la proprietà d'ingiallire. Meno nocivo è il solfato di barita, il quale dispone meno facilmente all'ingiallimento, ed ha corpo quasi al medesimo grado della cerusa.

Diremo in altra occasione del modo di riconoscere la presenza delle succennate materie, ed insieme del saggio commerciale della cerusa diretto a determinarne il valore.

Il carbonato di piombo ha assai numerose applicazioni. Oltrechè

(1) Citiamo come miniera di carbonato di piombo quella di Monteponi in Sardegna, da cui ora si estrae molto minerale, contenente pure galena e solfato di piombo, e che si lavora per l'estrazione del piombo e dell'argento.

esso è, per dir così, la base di tutte le vernici ad olio ed altre colle quali si colorano i legnami (porte, finestre ecc.) delle nostre abitazioni, esso s'impiega talvolta a vece degli ossidi di piombo nella preparazione della vernice o smalto delle terraglie più pregiate, nella preparazione del minio, siccome quello che per la calcinazione si converte in ossido di piombo sottilissimo che facilmente assorbe ossigeno e si sopraossida. Unito a colla o ad olio seccativo, esso serve a preparare mastici e loti ecc.

§. **877.** — Alle combinazioni di carbonato e d'idrato d'ossido di piombo si deve riferire quella materia bianca la quale si forma a modo di vegetazioni o di lamelle brillanti sopra una lamina di piombo metallico quando si trova in contatto contemporaneamente coll'acqua e coll'aria. In essa si trova combinato 1 eq. di carbonato di piombo con 1 eq. d'ossido di piombo idratato (PbO,CO^2+PbO,HO). Si propose di sostituirlo alla cerusa, ma ha poco corpo, e copre male la superficie degli oggetti sui quali si applica.

Protossido di Piombo ed Acido Nitrico.
Nitrato di Piombo. $PbO,AzO^5=2069,5$.

§. **878.** — Si prepara direttamente il nitrato di piombo trattando litargirio con acido nitrico. La reazione non richiede acido molto concentrato, anzi riesce più facile se l'acido è diluito con alquanta acqua; causa di ciò è la poca solubilità del nitrato di piombo nell'acido nitrico concentrato. Giova pure sciogliere con acqua bollente il nitrato di piombo a misura che si forma, affinchè esso non protegga da ulteriore combinazione coll'acido il litargirio superstite. La purezza del prodotto che si ottiene in questi due modi di operare, dipende essenzialmente dalla purezza delle materie che s'impiegano. In questa reazione 1 eq. di protossido di piombo si unisce ad 1 eq. d'acido e forma un sale neutro, la cui formola è PbO,AzO^5, e che in 100 parti contiene

Protossido di piombo	67,28
Acido nitrico	32,72
	100,00

Egualmente si ottiene nitrato di piombo allorchè si fa reagire acido nitrico sopra piombo metallico. Questo procedimento è meno economico del precedente, perciocchè una parte dell'acido nitrico s'impiega ad ossidare il metallo, il quale poi si combina con acido nitrico non decomposto, e si converte in nitrato. La reazione si accompagna da produzione di biossido d'azoto.

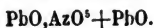
Nei due accennati procedimenti di preparazione del nitrato di piombo è mestieri che l'acido reagente si trovi sempre in alquanta eccedenza. Infatti il nitrato neutro di piombo sciolto nell'acqua si cangia in nitrato basico se si trovi a contatto con ossido di piombo in eccesso, od in nitrito se reagisca con piombo metallico.

Dalla soluzione acquosa bollente del nitrato di piombo il sale si separa in cristalli, i quali sono trasparenti, incolori, di forma ottaedrica, di densità =4,068, che hanno sapore freddo dolcigno astringente; solubili in 7 parti d'acqua fredda ed in assai minor copia di acqua bollente; insolubili nell'alcool. Essi sono anidri; scaldati si struggono, quindi si decompongono, forniscono ossigeno ed acido iponitrico (AzO^4), e lasciano per residuo protossido di piombo.

Il nitrato di piombo neutro non ha numerose applicazioni; esso si adopera tuttavia in assai gran copia dai tintori come mordente pel giallo cromo, specialmente quando si vogliono eseguire disegni di giallo sul rosso ecc., ed in generale ogni qual volta non sarebbe possibile ricorrere all'acetato di piombo. Decomposto per mezzo dei solfati delle altre basi il nitrato di piombo si converte in nitrato di queste, ed in solfato di piombo insolubile: quindi il nitrato di piombo si adopera nella preparazione di alcuni nitrati, i quali non si potrebbero conseguire in altra maniera.

§. **879.** — Il nitrato neutro di piombo può combinarsi con nuove proporzioni d'ossido, onde si generano nitrati basici dei quali basterà far brevissimo cenno.

Quando si fa bollire lungo tempo una soluzione di nitrato neutro di piombo con eccesso di litargirio ridotto in polvere, si ottiene un sale la cui composizione è rappresentata dalla formola

$$PbO,AzO^5+PbO.$$

Esso contiene pertanto una proporzione di base doppia di quella del sale neutro. È un sale poco solubile nell'acqua fredda, più solubile nell'acqua bollente, e che si separa per raffreddamento in piccoli

grani cristallini, opachi, rimarchevoli perchè scaldati decrepitano con grande violenza, tuttochè anidri. Se si aggiunge ad una soluzione di nitrato neutro di piombo ammoniaca caustica in leggerissima eccedenza, si ottiene un precipitato il quale si compone di 3 eq. d'ossido ed 1 eq. d'acido, e può considerarsi come il risultamento dell'unione di 1 eq. di nitrato neutro con 2 eq. d'ossido di piombo PbO,AzO^5+2PbO. Si conosce pure un nitrato di piombo la cui formola è PbO,AzO^5+5PbO; ossia un nitrato con 6 eq. di base, e che si ottiene facendo digerire nitrato di piombo neutro con un'eccedenza d'ammoniaca caustica.

§. **880**. — Una soluzione di nitrato di piombo neutro, tenuta qualche tempo alla temperatura di $+60^{\circ}$ o $+80^{\circ}$ in contatto con piombo metallico, discioglie una parte di questo, e si converte in una soluzione d'iponitrato di piombo. Ciò avviene facilmente quando la soluzione è molto debole. Il sale che si forma ha la formola

$$2(PbO),AzO^4+HO,$$

e contiene 2 eq. d'ossido di piombo ed 1 eq. d'acido iponitrico con 1 eq. d'acqua. Si separa dal liquido in cristalli di bel colore giallo.

Se si fa bollire lungo tempo una soluzione di 1 eq. di nitrato neutro di piombo con 2 o 3 eq. di piombo metallico, si conseguisce una soluzione da cui si separa un sale di colore rosso roseo, che è un nitrito di piombo, la cui formola è $4(PbO),AzO^3+HO$, ed è risultante dalla combinazione di 4 eq. di protossido di piombo con 1 eq. d'acido nitroso.

I nitrati basici dei quali abbiamo parlato nel paragrafo precedente, ed i sali (iponitrati e nitriti) che abbiamo accennati nel presente, non hanno finora ottenute applicazioni alle arti, tuttochè i primi, specialmente il nitrato bibasico, sembrino dover essere capaci di servire come mordenti invece di altri sali di piombo.

Protossido di Piombo ed Acido Solforico.
Solfato di Piombo. $PbO,SO^3=1894,5$.

§. **881.** — L'acido solforico concentrato e bollente reagisce con molta difficoltà sul piombo metallico, anche col soccorso del calore.

Si converte direttamente in solfato il litargirio quando reagisce con acido solforico.

Se in una soluzione di un sale di piombo si versa acido solforico o soluzione di un solfato, immediatamente si ottiene un precipitato di solfato di piombo.

Risulta questo sale dalla combinazione di 1 eq. di protossido di piombo con 1 eq. d'acido solforico. Onde la sua formola PbO,SO^3, corrispondente alla seguente composizione in 100

Protossido di piombo	73,61
Acido solforico :	26,39
	100,00

Il solfato di piombo si trova in natura nel regno minerale, e si distingue dai mineralogi coi nomi di *anglesite*, o *piombo solfatato*, o *vetriolo di piombo* (*vitriol bleierz* dei tedeschi). È sostanza bianca, che cristallizza in ottaedri a base rettangolare, ha densità =6,25 o 6,31; è meno dura del solfato di barita; è fragile, fusibile al cannello alla fiamma ossidante in una perla lattiginosa. Mista con carbonato di soda, e trattata sul carbone alla fiamma riducente, fornisce un globetto di piombo metallico. Trovasi ora in cristalli, ora in masse compatte, o concrezionate, o terrose. Essa accompagna soventi volte il solfuro di piombo ed i minerali di rame (1). È uno dei minerali dai quali si ricava il piombo metallico.

§. **882.** — Il solfato di piombo è una polvere bianca pesante assai; non contiene acqua d'idratazione; è pochissimo solubile, ma tuttavia sensibilmente nell'acqua pura; solubile assai nell'acido solforico concentrato, pochissimo nell'acqua solo acidulata d'acido solforico. Si scioglie assai bene negli acidi cloridrico e nitrico, e nelle

(1) Si trova in Sardegna nella miniera di Monteponi.

soluzioni di alcuni sali ammoniacali, quali il tartrato e l'acetato di ammoniaca (1).

È il solfato di piombo inalterabile per l'azione del calore anche intensissimo. Calcinato in crogiuolo di terra si decompone, ma in virtù dell'azione che esercita sovr'esso la silice del crogiuolo, la quale forma silicato di piombo: in questo caso si sviluppano ossigeno ed acido solforoso.

Il carbone e l'idrogeno reagendo a temperatura non molto elevata sul solfato di piombo, lo riducono in tutto od in parte, convertendolo ora in solfuro di piombo, ora in sottosolfuro, ora in un misto di ossido di piombo e di piombo metallico.

Il solfato di piombo reagendo con solfuro di piombo genera piombo metallico ed acido solforoso

$$PbO,SO^3+PbS=2Pb+2SO^2.$$

Il solfato di piombo si riduce pure a piombo metallico, quando misto con una base alcalina od un carbonato alcalino e con carbone si sottopone a temperatura elevata. Il carbone riduce il solfato di piombo in solfuro bruciandosi a dispendio dell'ossigeno tanto dell' ossido quanto dell'acido solforico. La base alcalina, libera o combinata che sia, s'impadronisce del solfo, e pone il piombo in libertà.

Queste reazioni spiegano come dal solfato di piombo naturale, e da quello che si forma durante l'abbrustolamento della galena nei forni a riverbero, si estragga il piombo metallico.

Il solfato di piombo si decompone quando si trova in contatto con zinco metallico ed acqua leggermente acidulata con acido solforico; giova portare il miscuglio ad una temperatura di +40° o +60° all'incirca. Il prodotto è solfato di zinco e piombo metallico ridotto ($PbO,SO^3+Zn=ZnO,SO^3+Pb$). La presenza dell'acido libero facilita questa reazione. Il ferro opera come lo zinco.

Se si mescono pesi eguali di solfato di piombo e di sale marino, e fatta una pasta liquida di questo miscuglio con bastante quantità d'acqua, la si pone sopra una lastra di zinco metallico, si otterrà

(1) Questi ed altri sali ammoniacali rendono solubile il solfato di piombo decomponendosi con esso, e generando due sali, solfato d'ammoniaca, ed un sale solubile d'ossido di piombo.

riduzione completa del piombo ed un misto di sale marino e solfato di zinco (1).

Il solfato di piombo si decompone quando si fa bollire con una soluzione di carbonato di potassa o di soda, e si converte in carbonato di piombo.

Il solfato di piombo, quando è sommamente diviso e preparato di recente, può ancora facilmente prestarsi a doppie decomposizioni, onde emergono nuovi sali di piombo anch'essi insolubili. Così esso si cangia in cromato di piombo reagendo con soluzione di cromato di potassa ecc.

Il sale di cui abbiamo finora tenuto discorso è uno dei residui di fabbricazione di molti sali solubili presso i tintori e stampatori di tele. Così si genera solfato di piombo quando si prepara acetato d'allumina mescendo soluzione di allume con soluzione d'acetato di piombo, o quando si produce nitrato di protossido di ferro decomponendo il nitrato di piombo con soluzione di solfato di protossido di ferro ecc. Le reazioni che abbiamo più sopra indicate mostrano come di questo prodotto si possa trarre un utile partito, a differenza di quanto si pratica generalmente dai tintori, i quali lo gettano come inutile.

Il solfato di piombo può, in alcuni casi di lavori meno delicati, sostituirsi alla cerusa come componente la vernice ad olio seccativo; ma copre men bene della cerusa, e facilmente si colora in bigio. Spesso s'incontra in commercio mescolato alla cerusa per falsificazione.

PROTOSSIDO DI PIOMBO ED ACIDO BORICO.
BORATO DI PIOMBO. $PbO,2(BoO^3)=2266,5$.

§. **883.** — Risulta questo sale dalla combinazione di 1 eq. di protossido di piombo e 2 eq. d'acido borico. Onde la formola soprallegata, e la sua composizione in 100 parti

(1) Egli è probabile che il cloruro di sodio (sale marino) decomponga il solfato di piombo convertendolo in cloruro di piombo più solubile che il solfato, e che più facilmente reagisce sullo zinco metallico.

Protossido di piombo . . : .	61,53
Acido borico . :	38,47
	100,00

Si ottiene precipitando una soluzione di nitrato o d'acetato di piombo con soluzione di biborato di soda (§. 491).

Il precipitato che si forma è una polvere bianca, insolubile nell'acqua, si fonde a calor rosso, in una perla incolora e trasparente.

È un composto che ora viene adoperato nella preparazione del vetro piombifero detto *Flintglas.*

Protossido di piombo ed Acido silicico.

§. **884.** — Il protossido di piombo misto con silice (quarzo in polvere) si fonde a non molto elevata temperatura, e genera un vetro incoloro e trasparente. La fusibilità del silicato di piombo è tanto maggiore quanto più l'ossido di piombo è predominante. Il litargirio non può fondersi entro crogiuolo di terra cotta, di grès o di porcellana, senza che le pareti del crogiuolo ne vengano più o meno profondamente corrose, talvolta traforate. Causa di ciò è essenzialmente la combinazione dell'ossido di piombo colla silice del silicato d'allumina, a cui si aggiunge ancora il combinarsi del medesimo ossido coll'allumina che si isola nella decomposizione dei suddetti silicati.

La proprietà del protossido di piombo di combinarsi facilmente coll'acido silicico, e generare una sostanza vetrosa, dà la ragione dell'impiego di quest'ossido nella fabbricazione del cristallo, del *Flintglas,* degli smalti, dello *Strass* e nella fabbricazione delle terraglie verniciate, della maiolica ecc.

Leghe del piombo.

§. **885.** — Il piombo è capace di comporre leghe con pressochè tutti i metalli che abbiam finora studiati, delle quali leghe tuttavia molte tornano inutili all'industria.

§. **886**. *Piombo* e *zinco*. — Le leghe di questi due metalli sono difficili assai ad ottenersi; fusi insieme nel medesimo recipiente, possono il piombo e lo zinco bensì tenersi temporariamente dispersi in modo regolare nella massa liquefatta, ma tosto che questa si versa in uno stampo stretto ed alto, e vi si abbandona al riposo ed al raffreddamento, lo zinco si separa e viene a galla, mentre il piombo si raduna in fondo del vaso. Questo fenomeno si osserva specialmente quando si tenta di preparare queste leghe:

Piombo 75	Zinco 25
Piombo 50	Zinco 50

Una lega di piombo 25, zinco 75 mostra evidenti segni di questa separazione, tuttochè nel piombo rimanga una sensibile quantità di zinco. Lo stesso dicasi delle leghe nelle quali i due metalli predominino grandemente a vicenda. La separazione dei due metalli è talvolta segnata da un vano nella massa metallica: talaltra i due metalli sono intimamente e solidariamente uniti; è facile tuttavia tagliando la massa metallica dall'alto in basso porre a scoperto i due metalli, i quali poi perfettamente si distinguono quando la superficie posta a nudo si bagna con acido solforico allungato; si scorge allora svolgersi idrogeno laddove si accumulò lo zinco, cioè dalla parte superiore del gitto, mentre la parte inferiore di questo non mostra reazione.

Può tuttavia, come dicemmo, lo zinco unirsi a piccola proporzione di piombo, esso prende per ciò una frattura meno brillante, la sua cristallizzazione si fa più minuta; esso diventa più molle, meno fragile.

Può pure il piombo combinarsi con piccola proporzione di zinco; esso si fa alquanto più duro e tenace, e meno flessibile (1) del piombo puro.

§. **887**. *Piombo* e *ferro*. — Il piombo si può unire col ferro: ciò si ottiene con difficoltà quando si tenta di fondere insieme due metalli, i quali dopo la fusione si separano in due strati dei quali l'inferiore è

(1) Quanto abbiamo detto intorno a queste leghe è estratto da un lavoro esteso sulle leghe metalliche, pubblicato dal sig. Guettier nel giornale *Le Technologiste*, tom. IX e X. Le cose da noi esposte sono risultamento di sperienze dirette fatte dall'autore, ed in parte da noi verificate. Dopo ciò ci sembra non possa più tenersi come inappellabile la sentenza di Berzelius, il quale dice che *ces deux métaux s'allient en toutes proportions*.

piombo contenente poco ferro, il superiore è ferro legato con pochissimo piombo. Il ferro contenente 3,24 $^0/_0$ di piombo si fonde perfettamente, e fornisce una massa metallica dura, fragile, di colore grigio-chiaro come l'acciaio, brillante, magnetica, con struttura granosa-lamellare (1).

§. **888.** *Piombo* e *stagno.* — Questi due metalli si allegano con molta facilità ed in qualsiasi proporzione, ne risultano leghe diverse delle quali alcune meritano menzione speciale.

La *saldatura* dei fontanieri e lattai, la quale può avere diversa composizione secondo gli usi ai quali si destina. Distinguesi la lega suddetta in a) *saldatura grassa,* composta di 2 di stagno ed 1 di piombo; b) *saldatura magra,* che si compone di 2 di piombo ed 1 di stagno; c) *saldatura delle camere di piombo,* che si compone di 1 di stagno e 3 di piombo; d) una quarta si compone di parti eguali dei due metalli. Più fusibile di tutte queste leghe è la prima in cui la ragione dei due metalli si avvicina a quella di 3 eq. di stagno ed 1 di piombo. La fusibilità loro va scemando a misura che si accresce la quantità del piombo, talchè la meno fusibile è quella che si adopera per le camere delle fabbriche d'acido solforico, la quale per 1 eq. di stagno contiene quasi 2 eq. di piombo.

La lega di parti eguali di stagno e piombo ha la singolare proprietà che quando viene portata a calore rosso, ossidandosi, si accende ed arde di per sè senza che sia mestieri continuare nel riscaldamento. L'accensione cominciata in un punto progredisce a tutta la massa. L'ossido forma vegetazioni a modo di *cavolofiore.* La temperatura della combustione può essere tale da volatilizzare una parte della massa metallica. Il risultato è un composto d'ossido di stagno e di ossido di piombo, ossia stannato di piombo. È questo l'ossido che si conosce sotto il nome di *potée d'étain,* il quale serve a pulire i corpi duri, e serve ai fabbricanti di terraglie a comporre alcune speciali vetrine.

Una lega contenente 8 parti di piombo e 92 di stagno è quella che serve a fabbricare chiavi per serbatoi d'acqua, piatti ed altri arnesi

(1) Questa lega si ottenne da Biewend riducendo una scoria contenente ferro e stagno col mezzo del carbone in un crogiuolo. (V. *Jour. fur Pract. Chemie,* t. 23, pag. 252).

da tavola (1). Per alcuni oggetti di gitto, come calamai, candelieri ecc., usasi una lega di 20 di piombo ed 80 di stagno, che gl'Inglesi appellano *Pewter*, di seconda qualità.

Una lega di stagno e pochissimo piombo è quella che serve alla fabbricazione delle canne da organi.

In generale si può stabilire che, 1° le leghe di stagno e piombo sono meno scorrevoli quando sono fuse che i metalli separati; 2° il piombo unito allo stagno ne accresce la malleabilità e la duttilità, ma ne diminuisce la tenacità; 3° lo stagno unito al piombo si rompe più facilmente che lo stagno puro. Una lega di 90 di stagno e 10 di piombo scricchiola ancora sensibilmente quando si piega; essa non macchia sensibilmente la carta su cui si strofina; in ciò essa si assomiglia allo stagno puro col quale è facile scambiarla.

Le leghe nelle quali il piombo trovasi in proporzione maggiore di $^1/_{10}$ macchiano la carta e non scricchiolano quando si piegano.

Le leghe di stagno e piombo, contenenti ragguardevole proporzione di quest'ultimo, si coprono facilmente per l'azione dell'aria di uno strato bianco d'ossido di piombo.

Le leghe di piombo e stagno si commendano per la loro fusibilità, onde si prestano a facili lavori di gitto. Per uso dei fonditori e metallieri poniamo qui una tavola in cui sono registrate parecchie leghe di piombo e stagno ed i loro punti di fusione in gradi del termometro centigrado.

(1) Già dicemmo che lo stagno che si adopera dagli stagnai per fabbricare arnesi da cucina e da tavola, come cucchiai, piatti, scodelle ecc., è per lo più unito con piombo. Se piccola è la proporzione di questo metallo può la sua presenza tornare innocua; ma uno stagno ricco di piombo dev'essere sbandito dagli usi di cucina e di tavola. Una lega di parti eguali di stagno e piombo è intaccata dall'aceto che vi si lasci a contatto per qualche tempo. Il piombo si ossida dall'aria e si combina coll'acido acetico generando accetato di piombo.

TAVOLA *delle leghe di piombo e stagno*
e dei loro punti di fusione espressi in gradi del termometro centigrado (secondo Parkes).

Sn	Pb	Punto di fusione	Sn	Pb	Punto di fusione	Pb	Sn	Punto di fusione	Pn	Sn	Punto di fusione
4	4	+188.89°	24	4	+194,44°	17	4	+261,11°	40	4	+283,33°
5	4	177,78				18	4	262,78	42	4	284,44
6	4	168,89	Pb	Sn		19	4	265,00	44	4	285,55
7	4	170,00				20	4	266,67	46	4	286,67
8	4	171,11				21	4	268,33	48	4	287,78
9	4	173.33	4	4	188,89	22	4	269,44	50	4	288,33
10	4	175,55	5	4	198,89	23	4	270,00	52	4	288,89
11	4	177,78	6	4	211,11	24	4	270,55	54	4	290,00
12	4	180,00	7	4	215,55	25	4	271,11	56	4	290,55
13	4	182,22	8	4	227,78	26	4	272,78	58	4	291,11
14	4	183,33	9	4	237,78	27	4	273,89	60	4	291,67
15	4	184,44	10	4	243.33	28	4	275,00	62	4	291,67
16	4	186.11	11	4	246,67	29	4	276,11	64	4	291,67
17	4	187,78	12	4	250,00	30	4	276,67	66	4	291,67
18	4	188,89	13	4	252,22	32	4	277,78	68	4	291,67
19	4	190,55	14	4	254.44	34	4	279,44	70	4	291,67
20	4	192.22	15	4	256,67	36	4	281,11	100	4	292,22
22	4	193,33	16	4	258,89	38	4	282,22			

§. **889**. *Piombo, stagno* e *zinco.* — Questi tre metalli si possono unire in lega omogenea senza difficoltà. In generale la presenza del piombo rende queste leghe più tenaci di quelle che si compongono solo di zinco e stagno. Una lega di parti eguali dei tre metalli è malleabile ed anche alquanto duttile.

Queste leghe segnano una traccia sulla carta quando il piombo vi prende una parte ragguardevole. Una lega di 76 di stagno, 12 di zinco e 12 di piombo non macchia sensibilmente la carta.

Una lega di 12 di stagno, 76 di zinco e 12 di piombo è dura come lo zinco, ma più di questo resistente e tenace.

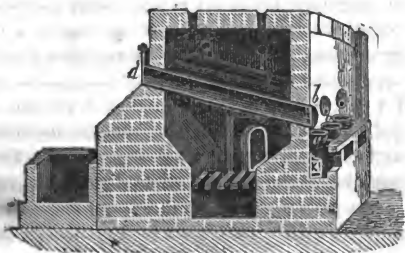
Una lega di 12 di stagno, 12 di zinco e 76 di piombo è più facile a rompersi che il piombo e lo stagno separatamente; è più molle sotto il martello che lo stagno; più dura che il piombo solo. Queste leghe possono adoperarsi nei lavori di gitto; esse hanno tutte maggior nerbo e rigidezza che le leghe di zinco e stagno, e di zinco e piombo; tutte possono prendere splendore metallico e pulitura, ma facilmente si appannano all'aria (1).

Una lega di 1 parte di zinco, 1 di stagno e 2 di piombo, venne impiegata con molto vantaggio nella costruzione dei cuscinetti che sostengono gli assi delle ruote dei veicoli delle vie ferrate. Essa si trovò duttile e tenace e bastevolmente malleabile. I cuscinetti con essa costrutti sono meno costosi che quelli di bronzo, meno disposti a riscaldarsi, sono facili a fabbricarsi e con poca spesa di mano d'opera.

(1) Vedasi per maggiori schiarimenti il lavoro del sig. Guettier, *Technologiste*, volume citato nella nota precedente.

Bismuto Bi=1330.

§. **890**. — Questo metallo fu conosciuto dagli antichi, i quali tuttavia soventi volte il confusero col piombo e collo stagno (1). Esso trovasi in natura assai spesso allo stato nativo, talvolta pure combinato coll'ossigeno, col solfo, e con altri metalli. I minerali contenenti il bismuto allo stato metallico sono quelli dei quali più comunemente lo si estrae con procedimenti semplicissimi di fusione. Scaldando cioè il minerale a calore rosso entro tubi d'argilla *bd* collocati in un forno (fig. 272) inclinati verso uno dei loro estremi; il bismuto come più fusibile delle altre materie che l'accompagnano si fa liquido pel pri-

fig. 272

mo, cola verso la parte più declive, e vien ricevuto entro recipienti di ferro *aa*.

Il bismuto che si consuma dalle arti è fornito dalle miniere di Sassonia, di Boemia, della Germania, della Svezia, della Francia e dell'Inghilterra.

§. **891**.—Il bismuto puro ha i seguenti caratteri. È bianco volgente al rosso; è fragile; ha frattura lamellare. Può facilmente ridursi in

(1) In commercio è conosciuto il bismuto sotto il nome di *marcasita*. Presso i Francesi chiamasi *étain de glace;* chiamossi pure *piombo delle ceneri* (*Aschblei*) perchè fondendo minerali bismutiferi entro forni di forma speciale lo si raccoglie nelle ceneri.

polvere: quando è purissimo è sensibilmente malleabile; fonde a +240° (1), si volatilizza a calore rosso-bianco e può venir distillato. La sua densità è =9,822, essa si accresce col martellamento e si porta fino a 9,8827 (2). È il bismuto uno dei metalli che più facilmente si ottengono cristallizzati con forme regolari. Abbiamo già detto come si proceda per questo oggetto (§. 23). La cristallizzazione si fa confusa quando il bismuto è impuro per mescolanza d'antimonio, o piombo od altro metallo, e questo è per lo consueto il caso del bismuto del commercio.

A preparare bismuto puro si può procedere in questo modo, tenendolo cioè lungo tempo in fusione in un crogiuolo insieme con una piccola quantità di nitro, ed a tale temperatura che questo sale fornisca lentamente ossigeno. I metalli stranieri si ossidano e formano col nitro una scoria: il bismuto puro resta raccolto nel crogiuolo.

Si riconosce che il bismuto è puro a ciò che una piccola porzione d'esso, mentre è liquido, venendo in contatto coll'aria si colora in verde od in giallo-dorato: l'impuro si colora in rosso, in violaceo od in azzurro.

Quando vuolsi bismuto purissimo, è necessario ricavarlo dalla riduzione dell'ossido preparato puro cogli opportuni procedimenti.

Nell'aria secca il bismuto si conserva inalterato, nell'aria umida si copre d'ossido che ne toglie lo splendore (3). Scaldato nell'aria si ossida rapidamente, e brucia con fiammella azzurrognola appena sensibile.

Conservato nell'acqua aerata si copre di uno strato d'ossido che riflette i colori dell'iride. Se concorre l'acido carbonico esso si cangia in sottocarbonato, che apparisce in forma di pagliuole bianche.

Gli acidi solforico e cloridrico deboli non hanno sensibile azione sul bismuto; l'acido solforico concentrato e bollente lo ossida generando acido solforoso, e solfato d'ossido di bismuto. L'acido nitrico lo intacca prontamente, lo ossida e lo converte in nitrato. È degno di osservazione che un pezzo di bismuto immerso nell'acido nitrico diventa

(1) Secondo alcuni a +246°.

(2) Secondo Scheerer e Marchand il bismuto sottoposto a valide pressioni perde della sua densità.

(3) Secondo Bonsdorff il bismuto non va soggetto ad alterazione nè per l'aria secca nè per l'aria umida. Solo si altera per l'acido solfidrico.

passivo, cioè insensibile all'azione dell'acido, quando trovisi a contatto con una lamina di platino, evidentemente per una condizione elettrica speciale che v'induce il contatto di questo metallo.

L'uso del bismuto non è molto esteso nell'industria; esso serve ai fisici nella costruzione di alcuni strumenti; serve ai metallieri per comporre alcune leghe speciali, delle quali faremo tra poco alcune parole. Le arti si avvantaggiano poi di alcuni preparati di questo metallo, dei quali ci toccherà far cenno brevemente.

Bismuto ed Ossigeno.

§. **892.** — Il bismuto genera coll'ossigeno diversi composti, dei quali alcuni non sono conosciuti che da poco tempo e non hanno ancora ricevute applicazioni nelle arti.

Protossido di bismuto (1). $Bi^2O^3=2960$.

§. **893.** — Quest'ossido si genera quando il bismuto arde in contatto dell'aria per fissazione diretta dell'ossigeno sul metallo; il medesimo ossido si conseguisce quando si scalda fino a compiuta decomposizione il nitrato di bismuto.

È una polvere gialla-ranciata, insipida ed inodora, fissa, fusibile al calore rosso in un vetro di colore scuro ed opaco, il quale per violento calore si sublima; è facile a ridursi a bismuto metallico quando venga a reagire sotto l'influenza del calore con corpi deossidanti, quali sono il carbonio e l'idrogeno.

La composizione di quest'ossido in 100 parti si rappresenta da

(1) Il primo grado di ossidazione del bismuto è quello che si conosce sotto il nome di *sottossido*, e si forma sulla superficie del metallo fuso in contatto dell'aria a non alta temperatura; è una polvere rossa, non basica, la cui composizione non è determinata.

Bismuto	89,87
Ossigeno	10,13
	100,00

Quest'ossido pertanto contiene combinato con un peso d'ossigeno =100 un peso di bismuto =886,67, il qual numero sarebbe perciò l'equivalente del bismuto, che si esprimerebbe colla formola BiO: se non che speciali considerazioni relative all'indole dei composti di bismuto coi metalloidi, ed alla loro maniera di reagire, indussero i chimici ad ammettere che quest'ossido si componga di 2 eq. di metallo combinati con 3 eq. d'ossigeno. La quantità pertanto di bismuto che in dipendenza della composizione in 100 soprallegata si unisce a 3 eq. d'ossigeno (=300) è =2660; e poichè questa quantità rappresenta 2 eq., così l'equivalente semplice del bismuto sarà =1330. La formola adunque del protossido di bismuto sarà Bi^2O^3=2960.

Trovasi in natura l'ossido di bismuto nel minerale che si conosce sotto i nomi di *bismuto ossidato*, *fiori di bismuto*, *ocra di bismuto*. È sostanza priva di aspetto metallico, polverosa, gialla; ha densità =4,36; si fonde facilmente alla fiamma del cannello, e si riduce prontamente alla fiamma riducente sul carbone. Non si rinvenne ancora che in piccole quantità, e come una crosta che copre i minerali di bismuto, e talvolta di niccolo e di cobalto.

Si ottiene protossido di bismuto idratato quando ad una soluzione di nitrato di bismuto si aggiunge un'eccedenza di soluzione di potassa o di soda caustica o d'ammoniaca. È una polvere bianca, insolubile nella potassa e nella soda caustica, pochissimo solubile nell'ammoniaca; solubile per l'incontro nel carbonato d'ammoniaca: colla calcinazione si cangia in ossido anidro. Combinato cogli acidi genera sali, i quali hanno pressochè tutti la proprietà di decomporsi quando si disciolgono in molta acqua, generando un sale acido solubile, ed un sale basico insolubile. Tutti sono decomposti dall'acido solfidrico.

L'ossido di bismuto è uno dei corpi basici che più facilmente si uniscono coll'acido silicico, quindi esso prende parte nella preparazione dei così detti fondenti o flussi, i quali si adoprano nella pittura sul vetro, nella decorazione della porcellana ecc.

§. **894.** — Si conoscono due altri ossidi del bismuto; uno la cui formola è Bi^2O^5 detto *acido bismutico*, ed un altro che è una combi-

nazione di acido bismutico col protossido di bismuto

$$Bi^4O^8=Bi^2O^3,Bi^2O^5.$$

Lo studio delle proprietà di questi ossidi sarebbe per noi senza utilità. L'acido bismutico può combinarsi colle basi e genera dei *bismutati*, i quali forse potranno col tempo ricevere utili applicazioni.

Bismuto e Solfo. Solfuri di bismuto.

§. **895.** — Il solfo forma due composti distinti e determinati col bismuto.

1° *Sottosolfuro di bismuto* $Bi^2S^2=3060$. — Il bismuto fuso con solfo vi si combina con produzione di luce e calore. Se il solfo si trova in eccedenza, ed il miscuglio dopo la fusione si scalda a calore rosso-bianco perchè l'eccedente solfo venga discacciato, si conseguisce il sottosolfuro, composto in 100 parti da

Bismuto	86,93
Solfo	13,07
	100,00

e che si considera come formato da 2 eq. di bismuto e 2 eq. di solfo.

2° *Protosolfuro di bismuto*, combinazione di 2 eq. di bismuto e 3 eq. di solfo, la cui composizione corrispondente a quella del protossido risulta: in 100 parti da

Bismuto	81,60
Solfo	18,40
	100,00

e s'indica dalla formola Bi^2S^3.

Si ottiene per via secca facendo fondere insieme 3 parti di bismuto ed 1 parte di solfo. La temperatura vuol essere dolce assai: è un composto bigio, poroso, che si decompone facilmente per la fusione perdendo una parte del solfo, e passando al sottosolfuro.

Questo solfuro di bismuto si genera ogni qualvolta si decompone

col mezzo dell'acido solfidrico l'ossido di bismuto Bi^2O^3, sia esso libero, sia combinato con un acido. La reazione succede tra 1 eq. di ossido e 3 eq. d'acido solfidrico:

$$Bi^2O^3+3HS=Bi^2S^3+3HO.$$

In una soluzione di un sale a base di protossido di bismuto poche bollicine d'acido solfidrico generano un coloramento in bruno. Maggior dose d'acido solfidrico produce un precipitato nero.

Il protosolfuro di bismuto si trova in natura, e viene designato dai mineralogi coi nomi di *Bismutina* o di *bismuto solforato* (*Wismuth glanz* dei Tedeschi). È sostanza che ha colore bigio d'acciaio volgente al giallo, cristallizza in aghi romboidali, ha densità =6,54. Si fonde al cannello sul carbone, spande goccioline incandescenti, e copre il carbone di uno strato giallo d'ossido.

Trovasi raramente questo minerale isolato: più sovente si unisce ai solfuri d'altri metalli, come piombo, rame, ferro, niccolo ecc.

Bismuto e Cloro.

Protocloruro di bismuto. $Bi^2Cl^3=3989$.

§. **896.** — Il bismuto sommamente diviso, introdotto in un'atmosfera di gas cloro secco, vi si combina prontamente con fenomeno di ignizione.

Se in un tubo di vetro si scalda bismuto mentre per uno dei suoi estremi vi s'introduce gas cloro, si ottiene cloruro di bismuto, il quale può condensarsi purchè all'estremo del tubo da cui esso esce in vapori, si annetta un apparecchio condensatore che si tenga a bassa temperatura.

Un metodo facile per ottenere cloruro di bismuto consiste nel disciogliere questo metallo nell'acqua regia. La soluzione contiene cloruro di bismuto idratato sciolto in eccedenza d'acido; coll'evaporazione si può ottenere il sale cristallizzato.

La composizione del protocloruro di bismuto risulta in 100 parti da

Bismuto	66,68
Cloro	33,32
	100,00

onde si deduce che per 2 eq. di bismuto esso contiene 3 eq. di cloro. La sua formola è Bi^2Cl^3=3989.

Il cloruro di bismuto anidro è di colore bianco-bigio, opaco, non ha struttura cristallina, è deliquescente all'aria, si fonde facilmente e prende la consistenza di un olio denso (1): è sublimabile.

Il cloruro di bismuto combinato con acqua cristallizza in prismi trasparenti, i quali secondo Arpe si compongono in 100 parti da

Cloruro di bismuto	94,66
Acqua	5,34
	100,00

e per ogni eq. di cloruro contengono 2 eq. d'acqua: $Bi^2Cl^3,2HO$.

Quando il cloruro di bismuto si discioglie in molt'acqua si risolve in due parti, delle quali una è cloruro di bismuto non decomposto che sta sciolto nell'acqua divenuta acidissima per acido cloridrico fattosi libero: l'altra è una combinazione di protocloruro di bismuto con ossido di bismuto, la cui formola $2(Bi^2O^3)+Bi^2Cl^3$ indica chiaramente un composto di 2 eq. d'ossido di bismuto, ed 1 eq. di cloruro. Questo corpo, chiamato *ossicloruro di bismuto*, è insolubile nell'acqua, ma si scioglie facilmente in un'eccedenza d'acido cloridrico. Pare che il cloruro di bismuto possa combinarsi in molte e diverse proporzioni coll'ossido di bismuto; esso si combina pure con i cloruri dei metalli alcalini.

L'ossicloruro di bismuto si prepara per lo più in uno di questi due modi. Aggiungendo cioè a soluzione di nitrato di bismuto una soluzione debole di sale marino. Il precipitato è una polvere leggera bianchissima, la quale lavata con acqua distillata serve di cosmetico per dare maggiore bianchezza alla pelle (2). Ovvero versando soluzione di nitrato di bismuto entro acqua resa acida debolmente con addizione d'acido cloridrico: il precipitato, lavato con acqua distillata, è d'apparenza perlata, e prende il nome di *bianco di perla* (*blanc de perle* dei Francesi, *perlweiss* dei Tedeschi).

(1) Perciò si chiamò dagli antichi chimici *butirro di bismuto.*

(2) Chiamasi generalmente *bianco di Spagna*; nome che si dà pure alla creta o calce carbonata (*craie*). Esso rende bianca la pelle rimanendovi aderente, ma insieme la fa ruvida. Un legger alito d'idrogeno solforato lo annerisce.

PROTOSSIDO DI BISMUTO ED ACIDO CARBONICO.
CARBONATO TRIBASICO DI BISMUTO. $Bi^2O^3,CO^2=5235$.

§. **897**. — Quando in una soluzione di nitrato acido di bismuto si versa una soluzione di carbonato di soda, si conseguisce un precipitato bianco, che è un carbonato basico di bismuto la cui formola è Bi^2O^3,CO^2. Questo sale si discioglie con effervescenza negli acidi; calcinato si decompone perdendo l'acido carbonico e mutandosi in ossido.

Si compone in 100 parti da

Protossido di bismuto . . .	94,75
Acido carbonico	5,25
	100,00

PROTOSSIDO DI BISMUTO ED ACIDO NITRICO.
NITRATO DI BISMUTO. $Bi^2O^3,3AzO^5=6685$.

§. **898**. — L'acido nitrico reagisce con grande violenza sopra il bismuto metallico, il quale ridotto in polvere e bagnato con alcune gocce d'acido nitrico si scalda a segno tale da diventare incandescente. Meno violenta riesce l'azione dell'acido nitrico modicamente concentrato, il quale ossida il bismuto con isvolgimento di vapori rossi ranciati, e discioglie l'ossido ingenerato convertendolo in nitrato.

Con minor dispendio d'acido nitrico si ottiene il nitrato di bismuto disciogliendo in quest'acido l'ossido di bismuto preparato colla calcinazione del metallo in contatto dell'aria. La dissoluzione si fa tanto più ricca e concentrata quanto più l'acido è povero d'acqua.

La soluzione che si ottiene con un acido di mediocre concentrazione, depone col raffreddamento cristalli prismatici, a quattro facce, contenenti acqua di cristallizzazione e deliquescenti.

Il nitrato di bismuto supposto anidro si compone in 100 parti da

Ossido di bismuto	71,01
Acido nitrico	28,99
	100,00

Onde si deduce che in esso 1 eq. di protossido di bismuto Bi^2O^3 è combinato con 3 eq. d'acido nitrico $3AzO^5$.

I cristalli di nitrato di bismuto neutro contengono per ogni eq. di sale 10 eq. d'acqua, ossia in 100

Nitrato di bismuto	86,13
Acqua	13,87
	100,00

onde la loro formola $Bi^2O^3,3AzO^5+10HO$.

Il nitrato di bismuto si discioglie senza decomposizione nell'acido nitrico, o nell'acqua a cui siasi aggiunta una sufficiente dose di un acido capace di fare coll'ossido di bismuto un sale solubile.

Se una soluzione di nitrato neutro di bismuto si versa a poco a poco in molta acqua, se ne precipita un sottosale, o sale basico, in cui per 1 eq. d'ossido di bismuto Bi^2O^3 non si contiene che 1 eq. d'acido nitrico, a cui va unito 1 eq. d'acqua d'idratazione. Esso contiene pertanto per la medesima quantità di base solo $^1/_3$ della quantità di acido nitrico che si contiene nel nitrato neutro. La sua formola

$$Bi^2O^3,AzO^5,HO$$

corrisponde alla seguente composizione in 100

Ossido di bismuto	78,99
Acido nitrico	18,01
Acqua	3,00
	100,00

Questo nitrato si può considerare come un composto di 1 eq. di nitrato neutro ($Bi^2O^3,3AzO^5$) con 2 eq. d'ossido di bismuto $2(Bi^2O^3)$.

Questo sale, trattato con acqua bollente, si converte in un nitrato più basico, la cui composizione si esprime dalla formola

$$4(Bi^2O^3),AzO^5,3HO.$$

Questo nuovo sale, la cui composizione si può rappresentare dalla combinazione di 1 eq. di nitrato basico (Bi^2O^3,AzO^5) con 3 eq. d'ossido di bismuto idratato ($3(Bi^2O^3,HO)$, si può preparare direttamente disciogliendo il nitrato di bismuto, cristallizzato e spogliato d'acqua madre, in 24 volte il suo peso d'acqua distillata bollente. 100 parti di sale cristallizzato danno 45,5 parti di sale basico.

Il primo dei nitrati di bismuto basici che abbiam menzionati prende il nome di *magistero di bismuto,* ed è conosciuto sotto questa denominazione nelle farmacie. Ambidue i sali suddetti s'impiegano per la loro bianchezza come cosmetici (*blanc de fard* dei Francesi), e ne fanno uso gli attori scenici per ringiovanire e ravvivare la loro fisionomia. Ambidue anneriscono per l'acido solfidrico.

§. **899.** — Il nitrato di bismuto si adopera talvolta dai tintori misto con sale di stagno e con acido tartarico come mordente pei colori violacei chiari o scuri sopra il cotone.

Può il nitrato di bismuto servire a modo d'*inchiostro simpatico*. Se infatti si scrive sopra un foglio di carta, colla penna intrisa in soluzione di questo sale, i caratteri non saranno visibili, ma si potranno leggere tostochè, immerso il foglio di carta entro acqua pura, il nitrato si sarà convertito in sale basico, il quale per la sua estrema bianchezza si potrà facilmente discernere dalla carta che ha sempre una leggera tinta o giallognola o bigia ecc.

Protossido di bismuto ed Acido solforico.

§. **900.** — Il protossido di bismuto si combina direttamente con l'acido solforico, e genera un solfato neutro $Bi^2O^3,3SO^3$, il quale è solubile in liquidi acidi, e che per l'azione dell'acqua si risolve in un sale acido solubile, ed un sale basico (Bi^2O^3,SO^3) insolubile.

L'acido solforico concentrato e bollente ossida il bismuto con isvolgimento d'acido solforoso, e lo converte in solfato.

Leghe di bismuto.

§. **901.** — Il bismuto può unirsi in lega col maggior numero dei metalli che abbiamo già esaminati. Con alcuni tuttavia non fu possi-

bile unirlo che in piccolissime proporzioni. Così avvenne collo zinco e col ferro.

Se si fondono insieme parti eguali di zinco e di bismuto in un crogiuolo, e questo si abbandona al raffreddamento, si conseguisce una massa metallica la quale è divisa in due parti: una superiore che è di zinco, l'altra inferiore che è di bismuto, il quale ritiene solo una piccola proporzione di zinco. Il bismuto si comporta pertanto collo zinco in egual guisa che il piombo.

Col ferro si può unire alquanto bismuto. Karsten tentò di congiungere questi due metalli mescendo bismuto al ferraccio mentre si converte in ferro. Egli ottenne un prodotto il quale non conteneva che $^{1}/_{1000}$ di bismuto, e le cui proprietà non erano molto lontane da quelle del buon ferro.

§. **902.** *Bismuto* e *stagno.* — Il bismuto unito allo stagno genera leghe le quali sono più fragili e più sonore che il puro stagno. Perciò spesso, a modificare lo stagno nelle sue proprietà, vi aggiungono i fonditori alquanto bismuto.

Parti eguali dei due metalli danno una lega a grana fina, fragile, la quale si può facilmente polverizzare.

Una lega di 1 parte di bismuto e di 24 di stagno è alquanto malleabile; 1 parte di bismuto e 40 di stagno danno una lega che quanto alla malleabilità s'assomiglia allo stagno puro.

Le leghe contenenti molto bismuto, trattate con acido cloridrico si decompongono; lo stagno si discioglie lasciando un residuo di bismuto sotto forma di polvere nera (1).

§. **903.** *Bismuto* e *piombo.* — Si allegano facilmente questi metalli. Le leghe che ne risultano hanno in generale densità maggiore della media densità dei due metalli. Esse sono più tenaci che il piombo, ed insieme duttili, purchè la quantità del bismuto non superi quella del piombo. Parti eguali di bismuto e piombo danno una lega che ha struttura lamellare, e fragile ed ha il colore del bismuto (2).

(1) Fusibilità di alcune leghe di bismuto e stagno.

	bismuto	*stagno*	*fusibilità*
parti	1	1	+137,66°
»	1	2	165,56
»	1	8	198,89

(2) Poniamo qui in nota i punti di solidificazione di alcune leghe di bismuto e

§. 904. *Bismuto, stagno* e *piombo.* — Queste leghe si distinguono specialmente per la proprietà loro, riconosciuta pel primo da Newton, di essere grandemente fusibili. Poniamo qui una tavola in cui sono indicate le composizioni di alcune leghe dei tre accennati metalli coi loro punti di fusione.

QUADRO *dei punti di fusione*
di diverse leghe di bismuto, piombo e stagno (secondo Parkes).

Composizione delle leghe			Punto di fusione	Composizione delle leghe			Punto di fusione
Bi	Pb	Sn	in gradi del term. cent.	Bi	Pb	Sn	in gradi del term. cent.
8	5	3	+ 94,44°	8	18	24	+155,55°
8	6	3	97,78	8	20	24	154,44
8	8	3	107,78	8	22	24	153,33
8	8	4	113,33	8	24	24	154,44
8	8	6	117,22	8	26	24	160,00
8	8	8	123,33	8	28	24	164,44
8	10	8	130,00	8	30	24	172,22
8	12	8	132,22	8	32	24	177,78
8	16	8	148,89	8	32	26	175,56
8	16	10	151,11	8	32	28	166,67
8	16	12	145,55	8	32	30	164,44
8	16	14	143,33	8	32	32	160,00
8	16	16	144,44	8	32	34	158,89
8	16	18	147,78	8	32	36	160,00
8	16	20	151,11	8	32	38	161,11
8	16	22	155,55	8	32	40	162,22
8	16	24	157,78				

La lega che comunemente si conosce sotto il nome di *lega di*

piombo.

3 eq. di piombo	e	2 eq. di bismuto:	fusione a	+129°
2	»	1	»	» 146
1	»	1	»	» 143
3	»	1	»	» 163

Newton si compone di bismuto 8 parti, piombo 3 parti, e stagno 5 parti, e si fa liquida a +94,5°.

Rose osservò il punto di fusione di una lega di bismuto 2 parti, stagno 1 parte, piombo 1 parte, e lo trovò a +93,75°, l'addizione di piccola proporzione di mercurio rende questa lega ancor più fusibile.

Una lega di bismuto 1 parte, stagno 2 parti, piombo 1 parte, si adopera come saldatura sommamente fusibile dai lattai. Così fatta lega serve puranche a dare agli strumenti d'acciaio una tempra conveniente ad usi speciali.

Le leghe fusibili accennate si adoprano a prendere impronte d'incisioni (*Clichets*), e riprodurle ad uso degli stampatori, nella stereotipia, per colare stampi ad uso degli artefici che imprimono sulle tele. Per la riproduzione delle incisioni si adopera per lo più una lega di 3 di piombo, 2 di stagno e 5 di bismuto, la quale si fonde a +91,66°. Fusa, e lasciata quindi raffreddare finchè siasi resa alquanto pastosa, si cola entro lo stampo, o sovr'essa si applica e si preme col disegno che si vuol riprodurre.

Le leghe fusibili ternarie, delle quali abbiamo finora parlato, vennero adoperate siccome un mezzo con cui premunire le caldaie a vapore dalle esplosioni, alle quali può dare occasione una tensione troppo gagliarda del vapore acquoso, quando questa ecceda il limite comportabile dalle pareti metalliche, od il vapore per un impreveduto accidente non possa farsi strada per le valvole di sicurezza che a tal uopo sempre si dispongono. Già toccammo quest'argomento nella Prima Parte di questo Manuale, ed abbiamo al §. 182 riferita una tavola in cui s'indica la composizione di parecchie leghe, il loro punto di fusione, e la tensione del vapore acquoso che gli corrisponde. Crediamo tuttavia utile di qui riferire un'altra tavola, data da Reichenbach, la quale potrà pure consultarsi dai pratici, quando vogliano procurarsi leghe di punti di fusione corrispondenti a tensioni determinate di vapore.

Per l'addizione di poco piombo le leghe suddette si fanno alquanto più fusibili, ma insieme più fragili.

Tavola *delle leghe di bismuto stagno e piombo e delle tensioni del vapore acquoso, corrispondenti alla loro fusione.*

Bi	Sn	Pb	Tensione del vapore in atmosf.	Bi	Sn	Pb	Tensione del vapore in atmosf.
11	12	12	2,46	2	8	3	10,33
12	12	12	3,00	2	12	12	12,00
8	12	12	4,31	1	8	3	13,25
7	12	12	5,06	1	12	12	14,40
2	5	3	5,40	1	1	0	4,70
5	12	12	6,33	0	1	1	15,36
4	12	12	7,66	1	0	1	2,91
3	8	3	7,75	1	0	0	68,30
3	12	12	9,15	0	1	0	39,10
1	5	3	10,16	0	0	1	80 e più

Rame. Cu=396.

§. **905.** — È il rame nel novero dei metalli che si conobbero dai più antichi popoli. Il nome latino *Cuprum*, di cui le iniziali servono al chimico per indicare l'equivalente di questo corpo, accenna all'isola Cipro da cui questo metallo si estraeva.

Trovasi in natura il rame talvolta allo stato metallico (rame nativo), ma più sovente impegnato in composti diversi, ossidi, solfuri, carbonati ecc., ed associato spesso con altri metalli, quali sono il ferro, lo zinco, l'antimonio, l'argento ecc.

Del modo col quale il rame si estrae dai suoi minerali diremo a tempo più opportuno, e faciam passo di presente ad esporre i caratteri di questo metallo.

§. **906.** — È il rame puro dotato di colore rosso bruno chiaro, quando è forbito ha splendore metallico brillante assai. Comunica alle mani, specialmente se umide di sudore, un odore spiacevole: tenuto in bocca cagiona una sensazione di sapore ingrato, metallico. È assai

malleabile, e capace di ridursi in lamelle molto sottili, sia col martello sia col laminatoio. Dotato di ragguardevole duttilità può conformarsi in fili tenuissimi, i quali tuttavia si mostrano forniti di grande tenacità. Un filo di 2 millim. di diametro non si rompe che da un peso = chil. 137,399 (1).

Egli è in virtù della sua malleabiltà e della sua duttilità che il rame si presta meravigliosamente ai molti usi ai quali lo impiega l' industria. Sottoposto al martellamento od alla laminazione, od assoggettato al lavoro della trafila esso si incrudisce, diventa rigido, sonoro, elastico, onde la necessità di ricuocerlo quando lo si voglia sottoporre ad ulteriore assottigliamento.

Ridotto in lamelle sottilissime diventa trasparente; la luce che passa per esso si tinge di bel colore verde. Così un tubo di vetro le cui pareti interne si siano coperte d'un sottil velo di rame metallico, apparisce verde quando un raggio di luce lo attraversa.

La densità del rame oscilla tra 8,78 ed 8,96. Le differenze dipendono dal modo con cui esso venne lavorato (2).

Ottimo conduttore del calore è il rame, meno tuttavia dell' oro, dell'argento, del platino.

Solido alla temperatura ordinaria esso non si fonde che per forte calore, cioè a +1092°, diventa perfettamente liquido e si mostra splendente di luce verdognola. Quando si versa il rame fuso entro uno stampo, è mestieri aver cura che questo sia affatto scevro di umidità; senza questa precauzione si corre il pericolo di esplosione, per cui il metallo, ancora infuocato, vien lanciato qua e là dall'acqua che si converte prontamente in vapori.

Colato entro uno stampo, il rame nel raffreddarsi si rigonfia e si dilata, a motivo di vacui che si producono nell' interno della sua massa; cagione di questo fenomeno è la proprietà di cui gode il rame di assorbire ossigeno ad alta temperatura, perdendolo nel raffreddarsi. Vedremo che un simil fatto il presenta l'argento.

Si evita questo inconveniente lasciando che la temperatura del

(1) Secondo altri 140.

(2) Scheerer e Marchand trovarono la densità del rame di gitto 8,921, del rame in grossi fili 8,933, 8,939, del rame in fili sottili 8,952. Berzelius trovò la densità del rame fuso =8,83, quella del medesimo rame conformato in fili di 2 linee di diametro =8,9463, e quella del medesimo filo battuto ed appianato =8,9587.

metallo fuso si abbassi alquanto prima che si coli; o meglio fondendo il rame con un flusso, che struggendosi vi faccia sopra uno strato che lo protegga dal contatto dell'aria. A tal uso serve acconciamente il sale marino: meno bene servono il fluoruro di calcio, il borato di soda, il vetro, corpi i quali o non si fondono compiutamente, o possono cedere ossigeno al rame che sott'essi si fonde. Una piccola proporzione di piombo aggiunta al rame ne impedisce il rigonfiamento.

Il rame scaldato gagliardamente in contatto dell'aria si ossida ardendo con una fiamma verde. I sali di rame colorano la fiamma del cannello in verde; egualmente colorano in verde la fiamma del legno o del carbone il rame metallico, i suoi ossidi. All'aria umida si ossida lentamente il rame metallico, perde il suo colore ed il suo splendore; continuandosi l'ossidazione esso si copre di una crosta verde che è un carbonato d'ossido di rame. Più rapidamente si ossida il rame quando si trova contemporaneamente in contatto con un acido anche debole (acetico, malico, tartarico, ecc.), e coll'aria; l'ossido generatosi si combina coll'acido.

Scaldato a temperatura corrispondente al calore rosso nascente, si copre il rame di uno strato rossiccio di sott'ossido di rame, il quale per più forte e continuato riscaldamento diventa nero (protossido), e facilmente se ne distacca con mezzi meccanici.

Il rame non decompone l'acqua che ad altissime temperature e con molta difficoltà; non la decompone sotto l'influenza degli acidi. Il rame metallico non è intaccato che con grande difficoltà dall'acido cloridrico se pure l'aria non v'ha accesso; in contatto dell'aria e dell'acido suddetto, esso si ossida prontamente, poi si converte in cloruro.

Si discioglie il rame nell'acido solforico concentrato sotto l'azione del calore con isvolgimento d'acido solforoso; nell'acido nitrico con isprigionamento di prodotti ossigenati dell'azoto.

Gli acidi anche i più deboli lo disciolgono quando intervenga l'ossigeno atmosferico. Egualmente operano le sostanze grasse ed oleose.

Si conserva il rame inalterato se si trovi immerso in una soluzione di calce, o di un carbonato alcalino: in una soluzione di potassa caustica si ossida tosto e si colora in nero. Nell'ammoniaca caustica esso si ossida, e si discioglie senza produrre coloramento, se pure non interviene ossigeno, nel qual caso l'ammoniaca si colora tosto in azzurro.

Il rame è capace di conformarsi in cristalli. Trovasi in natura il rame nativo cristallizzato in ottaedri diversamente modificati, raramente in cubi. Se in una soluzione di un sale di rame allungata con acqua s'immerge e vi si abbandona per lungo tempo un pezzo di legno, formansi sovente sopra questo cristalli di rame metallico, i quali hanno la forma di cubi o di ottaedri, o di prismi rettangolari, ecc. Evidentemente è il rame in questo caso ridotto dalla materia organica del legno, la quale lentamente si decompone.

Allorquando in una soluzione di un sale di rame s'introduce una lastra di ferro o di zinco, si riduce il rame e si precipita sotto forma talvolta di lamelle lucenti confusamente cristalline. Egualmente si precipita talvolta il rame con forma cristallina nei procedimenti di galvano-plastica o di elettrotipia, quando cioè il rame si riduce da uno dei suoi sali per una corrente galvanica.

Chiamasi albero di Venere (1) quella vegetazione di lamelle lucenti che si forma quando il rame si precipita da una soluzione di uno dei suoi sali per mezzo del ferro o dello zinco od altro metallo riducente.

§. **907.** — Il rame metallico quale si trova in commercio è raramente puro; esso può contenere, a seconda della natura dei minerali che lo forniscono, o ferro, o zinco, o stagno, od antimonio, o piombo, od arsenico, o solfo, ecc. La presenza di cotesti corpi ne cangia in diverse guise le proprietà. Diremo a suo tempo come si possa riconoscere la natura dei corpi stranieri che si contengono in un rame impuro, e come si giunga a determinare con precisione la quantità di rame puro che trovasi in un rame del commercio.

Può il chimico facilmente procurarsi rame puro in diversi modi che qui solo accenniamo.

1° Riducendo l'ossido di rame od il suo carbonato col mezzo dell'idrogeno, col soccorso del calore.

2° Immergendo in una soluzione di un sale di rame una lastra di ferro o di zinco, la quale immediatamente si copre di uno strato di

(1) Gli alchimisti solevano designare i metalli col nome di uno dei corpi celesti, o di uno degli dèi della mitologia. Chiamarono *Marte* il ferro; *Saturno* il piombo; *Luna* o *Diana* l'argento; *Venere* il rame; *Mercurio* il metallo che altri chiamarono argento vivo. Usansi ancora nel commercio e nella farmacia alcune denominazioni di composti chimici che rammentano i suddetti nomi dei metalli. Così chiamansi *preparazioni marziali* i preparati di ferro, *preparazioni saturnine* i composti di piombo, *Luna cornea* il cloruro d'argento fuso ecc.

rame metallico ridotto, che vi forma ora un sedimento polveroso, ora una crosta solida e resistente, che come una guaina involge la lastra precipitante. A misura che il rame si precipita si decolora il liquido, nel quale si discioglie una quantità di ferro o zinco che corrisponde equivalente ad equivalente, alla quantità di rame deposto. Il rame distaccato dalla lastra che lo precipitò, si fa bollire con alquanto acido solforico debole, il quale ne toglie quel poco di ferro o zinco che poteva per avventura trovarvisi meccanicamente mescolato; il metallo così precipitato dicesi *rame di cementazione.*

Queste riduzioni del rame forniscono al chimico un mezzo acconcio per procurarsi rame in polvere più sottile che non possa mai conseguirsi col mezzo della divisione meccanica. Il carbonato di rame sotto l'influenza di moderatissimo calore si decompone perdendo l'acido carbonico, e convertendosi in ossido sommamente diviso, il quale se trovisi in una corrente di gas idrogeno, continuandosi l'azione del calore, si riduce a rame metallico, in cui le singole particelle rappresentano per così dire le molecole che erano appaiate colle molecole di ossigeno e d'acido carbonico nel carbonato.

Egualmente si ottiene rame diviso in minutissima polvere, facendo bollire una soluzione di purissimo solfato di rame neutro, a cui si sia misto alquanto zinco distillato in granaglia. Sotto la bollizione lo zinco precipita il rame più sollecitamente che nol farebbe a temperatura ordinaria, ed il moto continuo del liquido impedisce che le molecole di rame a misura che si depongono contraggano aderenza con quelle che già si precipitarono. Decolorato il liquido, si continua la bollizione con alquanto acido solforico debole in eccesso, perchè si disciolga quanto rimane ancora di zinco libero, quindi la polvere di rame si raccoglie su d'un filtro, vi si lava accuratamente, e piegato il filtro, ed involto entro carta asciugante, si essica a temperatura che non ecceda $+75°$.

La polvere di rame così preparata è dolce al tatto, ha colore rosso-scuro, non ha lustro metallico, ma lo acquista quando venga fregata con un corpo duro, o venga validamente compressa. Essa ha inoltre la proprietà di potersi addensare per la compressione, e convertirsi sotto l'azione di temperatura, insufficiente tuttavia per determinarne la fusione, in una massa sola e fortemente coerente.

Così se si riempisca di polvere di rame la matrice di una medaglia, e sovr'esso si comprima col punzone col mezzo del bilanciere, si ot-

terrà una medaglia, la quale si potrà distaccare dalla matrice senza che si rompa, e ne ritrarrà tutti i minuti rilievi ed incavi. La medaglia scaldata quindi a calore rosso (in un'atmosfera di gas idrogeno che impedisca l'ossidazione del rame) si addenserà, e prenderà tutta la resistenza del rame coniato, restringendosi tuttavia a minori dimensioni.

Questo fenomeno si assomiglia a quello che presenta il ferro, il quale si unisce al ferro nell' operazione della fucinazione. Il platino ha pure la stessa proprietà, per cui la sua polvere, scaldata e battuta, si addensa in una massa sola omogenea, senza che sia mestieri di portarla a fusione.

§. **908.** — Molti sono gli usi del rame metallico nell' industria. I vasi evaporatori, le caldaie, i lambicchi, i tubi che servono a condurre il vapore, i serpentini e refrigeratori, ecc., bene spesso si costruiscono con questo metallo, il quale, tuttochè di prezzo assai elevato in paragone degli altri metalli che a tale uso si potrebbero destinare, tuttavia ad essi si preferisce, perchè dotato di ragguardevole tenacità, facile a foggiarsi col martello in diverse guise a talento dell'artefice, perchè non fusibile che ad alte temperature, e perchè buon conduttore del calore. Si aggiunge che gli apparecchi, i recipienti di rame, tuttochè resi inservibili, hanno tuttavia ancora un prezzo ragguardevole, talchè il loro valore non si perde per l'uso che per quella parte che rappresenta la mano d'opera dell' artefice che li costrusse. Generale è l'uso dei recipienti di rame per gli usi domestici, come caldaie, paiuoli, casseruole, padelle e simili: di questi strumenti ed arredi alcuni si stagnano altri no. L'uso degli arredi da cucina e da tavola fatti di rame è da riprovarsi altamente, ogni qualvolta essi si destinino a preparare od a conservare alimenti o bevande, le quali o siano naturalmente acide, o facilmente si inacidiscano (1). Abbiamo avvertito come in presenza degli acidi anche debolissimi, il rame si disponga a prendere ossigeno dall'aria, e quindi a combinarsi colla

(1) È stato osservato che il latte si conserva per assai tempo senza coagularsi entro vasi di rame. Ma l'analisi dimostrò che esso discioglie rame, e perciò si rende pernicioso.

È imprudente il far cuocere carne entro vaso di rame non stagnato. Una soluzione bollente di gelatina discioglie rame (forse in virtù dei sali che essa contiene i quali reagiscono col rame e lo rendono solubile).

sostanza acida che lo tocca; dal che emerge la possibilità ed anzi la probabilità che la bevanda o l'alimento si renda velenoso per mescolanza di un composto di rame. Si ovvia ai perniciosi effetti che potrebbero derivare dall'uso degli utensili di rame collo stagnar questi sulla loro superficie interna. La stagnatura se è fatta con stagno puro, e perfettamente eseguita, raggiunge pienamente lo scopo. Vuole tuttavia la stagnatura rinnovarsi quando già essendo consumato il velo che essa fa al metallo sottoposto, questo si mostra a nudo, disposto perciò ad ossidarsi. Riprovevole è l'uso di alcuni di adoperare arnesi di rame nel travasare e manipolare il vino, il sidro, la birra. Le due prime bevande sono sempre più o meno ricche d'acidi naturalmente contenuti nell'uva, nel succo delle mele, delle pere ecc. La birra può in breve tempo inacidirsi. S'introduca una lastra di rame non perfettamente tersa (il che equivale a dire coperta d'alquanto ossido), entro vino o sidro, e si vedrà che essa vi prende il colore rosso e lo splendore del rame avvivato col mezzo di un acido; frattanto se si esamina il vino od il sidro vi si trova rame, che rappresenta l'ossido che vi si disciolse. Il sapore del vino in cui si sia tenuta qualche tempo immersa una lastrella di rame si fa alquanto aspro: taluno perciò usò di porre rame entro il vino per dargli maggior forza, ed un certo sapore austero che ne rendesse più facile la vendita. È questa una pratica riprovevole e da annoverarsi tra i delitti, poichè mette in pericolo la vita di chi fa uso di vino in tal guisa adulterato. Diciamolo una volta per tutte; i preparati di rame senza eccezione sono potentemente velenosi.

Sopra l'azione disciogliente che l'acido nitrico esercita sul rame, si fonda l'arte d'incidere su questo metallo, arte col cui mezzo si riproducono mirabilmente i capi d'opera della pittura.

Il rame in lastre si adopera ad intonacare esternamente le navi di mare; a fissarle s'adoprano per lo più chiodi dello stesso metallo, gittati, o fatti alla fucina. L'esperienza ha dimostrato che il rame per l'immersione nell'acqua marina prontamente si guasta: causa di ciò sono i cloruri che abbondano nell'acqua suddetta, e quello specialmente di magnesio, più degli altri facile a decomporsi, i quali cedono una parte del loro cloro al rame che si converte in sottocloruro. Dawy ha scoperto e consigliato il mezzo con cui prevenir questo danno, ponendo cioè in contatto della fodera di rame una lastra di ferro, la quale costituisca il rame in condizione di elettricità negativa, talchè più

non attragga l'elemento negativo dei cloruri, che tutto si porta sul ferro. Si osservò tuttavia che se la lastra di ferro proteggitrice è troppo vasta, il poter negativo del rame rendesi energico al punto da decomporre ancora i sali terrosi dell'acqua marina, ed attrarre a sè la calce e la magnesia, le quali vi formano un'alta e soda crosta, su cui mettono radici piante marine, ed in cui annidano animali. Perchè ciò non avvenga è mestieri che la superficie della lastra di ferro che protegge il rame non sia eccedente il bisogno, e ponga il rame in quello stato soltanto di elettricità positiva, per cui esso venga solo lentissimamente corroso dal cloro dei cloruri.

Il ferro e lo zinco proteggono il rame dalla ossidazione; ma si córrodono essi stessi prontamente quando s'impiegano a tale uflicio. Improvvida cosa è pertanto porre a contatto dello zinco, che si adoperasse a coprire una tettoia od un edifizio, masse di rame anche piccole: la presenza di queste renderebbe più celere la distruzione dello zinco.

Il rame è adoperato in molte arti meccaniche, sia puro, sia unito ad altri metalli. Esso fa parte di molte leghe, del bronzo, dell'ottone, dell'argentano (*packefong*), del similoro, ecc. Unito all'oro ed all'argento fa parte delle leghe delle monete e medaglie, di molti arredi domestici, di monili ed ornamenti, dei quali si fa uso nella moderna società.

I preparati del rame che hanno applicazioni nelle arti sono molti e ne faremo studio fra breve.

Rame ed ossigeno.

§. **909.** — **Si conoscono tre gradi di ossidazione del rame: il sottossido, il protossido ed il biossido. L'ultimo di questi composti non ha utilità veruna per le arti.**

Protossido di Rame $CuO = 496$.

§. **910.** — **Si conseguisce il protossido di rame quando si scalda fortemente questo metallo in contatto dell'aria, o meglio in una cor-**

rente di gas ossigeno puro. Se il rame è sommamente diviso, e se la temperatura a cui si opera è bastantemente elevata (calore-rosso), l'ossidazione succede con fenomeni di combustione. Il prodotto prende il nome di protossido di rame o *ceneri di rame*. È una polvere nera priva di splendore metallico.

Si ottiene pure protossido di rame quando si decompone col calore il carbonato di rame. L'acido carbonico si sprigiona, lasciando per residuo l'ossido con cui era combinato.

Quest'ossido è composto in 100 parti da

Rame	79,84
Ossigeno	20,16
	100,00

Partendo da questi numeri, e cercando quanto di rame si trovi in quest'ossido in combinazione con 100 di ossigeno, si trova il numero 396, il quale esprime l'equivalente del rame. Onde la formola del protossido di rame CuO corrispondente ad un peso di esso =496. Vedremo che questo numero esprime appunto la quantità equivalente del protossido di rame nelle sue combinazioni cogli acidi.

Si genera protossido di rame quando si discioglie questo metallo negli acidi solforico o nitrico; l'ossido combinandosi coll'acido non decomposto genera solfato, o nitrato di rame. Quest'ultimo sale decomposto per mezzo del calore somministra protossido di rame in polvere sottilissima, purchè la decomposizione avvenga a non troppo alta temperatura.

Se ad un sale di rame sciolto nell'acqua si aggiunge soluzione di potassa e di soda caustica, si ottiene tosto un precipitato di colore azzurro-chiaro, insolubile nell'acqua, insolubile in un eccedenza di precipitante, il quale è l'idrato di protossido di rame.

Esso contiene in 100 parti

Protossido di rame	81,51
Acqua	18,49
	100,00

e risulta dalla combinazione di 1 eq. di protossido di rame con 1 eq. d'acqua: onde la sua formola CuO,HO.

L'idrato di protossido di rame è uno dei composti più instabili. Una temperatura non superiore a $+100^{o}$ basta a toglierne l'acqua, e convertirlo in protossido anidro. Se si porta alla bollizione una soluzione di solfato di protossido di rame, e mentre è bollente vi si aggiunge potassa caustica, si conseguisce immediatamente un precipitato nero di protossido di rame anidro sommamente diviso.

Se la precipitazione dell'idrato si fa a freddo, basta portare alla bollizione l'acqua in cui l'ossido idratato sta sospeso, perchè si scorga questo mutare immediatamente colore, e da azzurro farsi nero.

Quando a vece della potassa e della soda si adopera ammoniaca per precipitare un sale a base di protossido di rame, si osserva che il precipitato, prodotto dalle prime gocce di reagente, si dilegua tosto che questo si trova in eccedenza. Il liquido prende allora una compiuta trasparenza, ed un colore azzurro, intenso più o meno secondo la maggiore o minore proporzione d'ossido di rame disciolto. Questa reazione serve al chimico non solo a riconoscere la presenza del rame nelle analisi qualitative, ma eziandio a separarlo da molti altri metalli coi quali esso può trovarsi associato.

§. **911.** — Il protossido di rame può combinarsi con molti acidi; i sali che ne risultano hanno pressochè tutti un colore verde od azzurro se idratati. Precipitato di recente ed allo stato di idrato, esso attrae a sè l'acido carbonico dell'aria e si converte in carbonato. Può l'ossido di cui discorriamo combinarsi cogli alcali caustici, per mezzo della fusione. La massa fusa può avere un colore azzurro o verde, l'acqua la decompone sciogliendo l'alcali e lasciando l'ossido isolato. Se abbonda l'ossido, una parte di esso può separarsi in cristalli per raffreddamento.

Fuso coi fondenti vetrosi, (silicati, borati ecc.) il protossido di rame fornisce vetri colorati in verde, nei quali può tuttavia ridursi il rame a sott'ossido, od a rame metallico, purchè sovr'essi, tenuti in fusione, si faccia operare la fiamma riducente.

Il protossido di rame vien ridotto con molta facilità. Scaldato sul carbone alla fiamma riducente esso si converte in rame metallico. In una corrente di gas idrogeno esso produce acqua, e fornisce rame puro sommamente diviso ed in polvere, seppure la temperatura a cui si operò la riduzione non è di troppo elevata. Egualmente si riduce il rame dal suo ossido col mezzo del carbone,

dell'ossido di carbonio, ed a più forte ragione dei corpi idrocarbonati.

Taluni tra i corpi ossidabili riducono il rame per via umida; così un bastoncino di fosforo introdotto in una soluzione di nitrato di rame, si copre immediatamente di una crosta di rame ridotto, la quale col tempo si fa più densa e più alta, sinchè tutto il fosforo siasi convertito in acido fosforico.

I sali a base di protossido di rame sono decomposti e forniscono il rame ridotto, quando in essi s'immerga o zinco, o ferro, o cadmio, o piombo o bismuto, o cobalto.

§. **912**. — Trovasi il protossido di rame in natura, associato alle vene di minerali ramiferi, e prende il nome di *malaconise* o rame ossidato nero, o semplicemente *nero di rame* (*Kupferschwärze* dei tedeschi): esso trovasi misto per lo più con ossidi di ferro, di manganese, e proviene da alterazioni di altre specie minerali.

Sottossido di rame $Cu^2O = 892$.

§. **913**.—Quando una lastra di rame viene scaldata a calore rosso in contatto dell'aria, la sua superficie si copre tosto di uno strato di un ossido colorato in rosso-bruno; se il riscaldamento si continua, il rame si copre d'una squama la quale per un'azione meccanica facilmente se ne distacca (*battitura di rame* o *cenere di rame*): essa è un misto di protossido e di sottossido di rame, e digerita nell'acido solforico si discioglie in parte (protossido): rimane per residuo il sottossido.

La composizione di questo corpo risulta in 100 parti da

Rame.	88,79
Ossigeno.	11,21
	100,00

dalla qual proporzione dei due componenti risulta che in quest'ossido 100 di ossigeno stanno combinati con 792 di rame metallico,

che è quanto dire con 2 eq.; onde la formola adottata dai chimici per indicare questo corpo Cu^2O, ed il suo eq. =892.

Se prendasi 1 eq. di protossido di rame puro in polvere sottile, (gr. 496) e si mesca con 1 eq. di rame esso pure ridotto a grande tenuità (gr. 396), ed il miscuglio introdotto in un crogiuolo vi si scaldi fortemente, si otterrà una massa omogenea, che sarà di sottossido di rame.

In questa reazione a vece di togliere al protossido una metà del suo ossigeno gli si aggiunge tanto di rame metallico quanto già esso ne contiene, onde risulta pretto sottossido, secondo la egnaglianza $CuO + Cu = Cu^2O$.

A preparare in grande quest'ossido usasi fare una mescolanza di 100 parti di solfato di rame, 57 parti di carbonato di soda cristallizzato, e 25 parti di rame in sottilissima limatura, e calcinare fortemente il miscuglio. La massa che si ottiene risulta da sottossido di rame grandemente diviso, disperso in una matrice di solfato di soda, che se ne toglie col mezzo della lisciviazione.

Si precipita dai sali a base di protossido di rame il sottossido di questo metallo quando vi si aggiunga una sostanza riducente (facile ad ossidarsi) ed insieme una base che determini la precipitazione dell'ossido. Così avviene quando reagiscono insieme ed in seno all'acqua il tartrato di rame la potassa caustica e lo zuccaro d'uva. Da questo miscuglio si precipita col soccorso del calore il sottossido di rame idratato, sotto forma di polvere ranciata.

L'idrato di sottossido di rame quando viene a contatto dell'aria assorbe prontamente ossigeno, e si cangia in protossido. L'acido nitrico lo discioglie, ma cedendogli ossigeno e trasformandolo in protossido. Si combina cogli acidi non facili a cedere ossigeno senza alterazione; con alcuni di essi forma sali incolori, con altri sali brunicci, i quali tutti si disciolgono nell'ammoniaca e forniscono una soluzione affatto incolora. Si discioglie pure il sottossido stesso nell'ammoniaca caustica: la soluzione ammoniacale rimane incolora se sta sottratta all'aria atmosferica; ma non appena è tocca da questa, si tinge in azzurro, identico a quello delle soluzioni ammoniacali dei sali di protossido di rame

Il sottossido di rame fuso coi corpi vetrosi li colora in rosso di rubino od in rosso vinoso; perciò il suo impiego nell'arte vetraria, nella imitazione delle pietre preziose ecc.

Trovasi in natura il sottossido di rame nel minerale a cui si danno i nomi di *ziguelina* (1) o di *rame ossidulato*, o di *rame ossidato rosso*, sostanza che s'incontra assai frequentemente associata ai minerali di rame, ora cristallizzata, ora in masse amorfe.

§. **914**. — Usasi di coprire di un velo di sottossido alcuni oggetti di rame, per renderne più oscuro il colore, toglierne lo splendore metallico, cui sarebbe d'altronde impossibile conservare inalterato sotto l'influenza dell'aria umida, specialmente se gli oggetti debbono essere riscaldati, quali sarebbero le caffettiere, i vasi nei quali si fa bollire acqua con cui preparare il tè, e simili. A tal fine si copre la superficie del rame ben forbita con una pasta liquida di colcotar (ossido rosso di ferro) e d'acqua, poi lo si espone a calore modicamente elevato per cui tuttavia si determini reazione tra il rame metallico ed il sesquiossido di ferro. Questa ha luogo in guisa che il rame si ossida a dispendio dell'ossigeno dell'ossido di ferro, e si converte superficialmente in sottossido. Si esporta quindi l'ossido di ferro colle lavature (2). Il rame prende in tal maniera una tinta rosso-bruna scura, che imita una vernice, e che l'aria e l'acqua non guastano.

§. **915**.—Il sottossido di rame si può unire col soccorso del calore al rame metallico, e per quanto pare in qualsiasi proporzione, e la sua presenza ne modifica in modo sfavorevole le proprietà. Così 1,1 $^0/_0$ di sottossido unito al rame lo rende fragile alla ordinaria temperatura, a tal segno che riesce impossibile lavorarlo al laminatoio od al martello, senza che vi si facciano fessure e lacerazioni sugli orli. Il rame che contiene 1,5 $^0/_0$ di sottossido non può essere lavorato nè a caldo nè a freddo a cagione della sua fragilità. È cosa da osservarsi che questa così nociva influenza del sottossido di rame si esercita specialmente sul rame puro da altri metalli. Se il rame è impuro per la presenza di tali metalli che lo rendessero fragile a caldo, può la presenza del sottossido di rame correggere questo difetto, e dare al rame la proprietà di po-

(1) Derivato dal nome *Ziegelerz*, dato dai Tedeschi a questo minerale, e che indica il *colore rosso di mattoni* che gli è proprio.

(2) Ecco una ricetta per ottenere il medesimo risultamento: 4 parti di sottocarbonato di rame, 4 parti di colcotar, ed 1 parte di polvere di corna; si bagnano insieme con aceto in modo da farne una pasta, di cui si applica uno strato sull'oggetto di rame, il quale poi si scalda su fuoco di carboni finchè lo strato suddetto sia secco e nero; tolto questo, trovasi il rame colorato in bruno, o, come suolsi dire, abbronzato.

tersi lavorare a caldo. Karsten, in un rame che erasi a disegno sottoposto ad un sopraffinamento, e che non poteva per la sua fragilità lavorarsi al martello nè a caldo nè a freddo, trovò 13,47 0[0 di sottossido di rame.

Il rame che contiene sottossido è inetto a servire a quei lavori nei quali si richiede omogeneità perfetta, ed un'accurata pulitura. Così esso non potrebbe acconciarsi convenientemente a far lastre per le incisioni.

§. **916.** — Il sottossido di rame si combina col protossido. Ne risulta un ossido intermediario ($2Cu^2O+CuO$). Questo si ottiene calcinando a rosso-vivo il protossido di rame, il quale perde 8 $^0/_0$ del suo peso in ossigeno. È un ossido non basico, cui decompongono gli acidi in protossido e sottossido, che si salificano separatamente.

Rame e Carbonio.

§. **917.** — Può il rame combinarsi col carbonio, e ciò avviene nell'atto medesimo in cui esso viene ridotto dai suoi ossidi. L'influenza del carbonio sul rame è perniciosa: infatti l'esperienza dimostrò che una tenuissima proporzione di questo corpo toglie al rame quella sua pregevolissima qualità di potersi agevolmente lavorare al martello ed al laminatoio tanto a caldo quanto a freddo. Il rame che contiene anche solo 0,05 $^0/_0$ di carbonio si fende e si scaglia quando si lavora a caldo: 0,2 $^0/_0$ di carbonio rendono il rame talmente fragile da rompersi quando si lavora al calore rosso-scuro. Alla temperatura ordinaria il rame che contiene carbonio non si mostra molto diverso, quanto alla sua tenacità, dal rame puro. Il rame contenente 0,2 $^0/_0$ di carbonio, ha colore pallido-gialloguolo, e splendore metallico.

Se poi il rame contiene, oltre il carbonio, anche metalli stranieri, esso diventa inetto a qualunque lavoro, tanto a freddo quanto a caldo.

A purificare il rame contenente carbonio, giova, oltre ogni altro mezzo, rifonderlo in contatto dell'aria. Badisi che in questa operazione non si produca la combinazione del sottossido di rame col rame metallico, la quale ha essa pure una perniciosa influenza sulla qualità del metallo.

Rame e Solfo.

§. **918**. — Tra i molti composti che il rame genera col solfo meritano speciale considerazione i due solfuri dei quali siamo per discorrere; cioè il sottosolfuro Cu^2S ed il monosolfuro o protosolfuro CuS.

Sottosolfuro di rame. $Cu^2S=992$.

§. **919**. — Si produce questo solfuro allorquando si fondono insieme solfo e rame. Nel momento dell'unione dei due corpi il rame si fa rosso di fuoco, presentando uno dei più vivaci fenomeni di combustione. L'esperimento riesce benissimo quando portato solfo alla bollizione in un matracciuolo di vetro, vi s'introducono lamelle sottilissime di rame metallico (1).

Per via umida si genera sottosolfuro di rame, allorchè si decompone un sale a base di sottossido di rame con acido solfidrico. Il solfo in questo caso si sostituisce all'ossigeno del sottossido equivalente od equivalente ($Cu^2O+HS=Cu^2S+HO$). L'acido del sale decomposto trovasi così isolato.

Il sottosolfuro di rame si compone in 100 parti da

Rame	79,84
Solfo	20,16
	100,00

composizione che corrisponde alla formola soprallegata Cu^2S, la quale indica il composto di 2 eq. di rame ed 1 eq. di solfo.

(1) Se si fa un miscuglio di 4 parti di rame in polvere sottilissima quale si ottiene per precipitazione (v. §. 907), ed 1 parte di solfo sottilissimo, qual'è quello che si precipita da un polisolfuro decomposto con un acido, lavato e seccato a dovere, e si tritura alquanto vivamente in un mortaio, si ottiene ben tosto la combinazione dei due corpi, e la formazione del sottosolfuro, accompagnata da combustione, senza che concorra un riscaldamento artificiale.

§. **920**. — Preparato per via secca è il sottosolfuro di rame una massa nera-grigia, più fusibile che il rame metallico, che si conserva inalterata in contatto dell'aria alla comune temperatura, e si ossida a temperatura elevata generando ossido di rame ed acido solforoso.

Questo solfuro si può combinare con altri solfuri facendo le parti di corpo elettro-positivo. Esso non si riduce allorchè si scalda nel gas idrogeno. Scaldato con polvere di carbone e carbonato di potassa, si riduce a rame metallico.

Trovasi in natura questo solfuro nel minerale a cui si dà il nome di *Calcosina*, o di *rame solforato*, o *rame vetroso*. Sostanza d'aspetto metallico, di colore grigio d'acciaio, che cristallizza in prismi esagonali od in piramidi a triangoli isosceli, modificati in diverse maniere. La sua densità è $=5,69$. Tuttochè fragile essa può tuttavia tagliarsi col coltello. Scaldata al cannello sul carbone e mista con carbonato di soda, essa dà un globetto di rame metallico. Si discioglie nell'acido nitrico, e somministra una soluzione in cui il rame è in parte allo stato di nitrato, in parte a quello di solfato.

Unito al solfuro di ferro il sottosolfuro di rame si trova in natura nella *pirite ramosa*, che chiamasi pure *calcopirite* o *rame piritoso*. Questo minerale ha aspetto metallico, colore giallo di bronzo, cristallizza in ottaedri a base quadrata od in tetraedri; ha densità $=4,16$; si fonde al cannello in un globetto che è attratto dalla calamita; trattato al cannello sul carbone con carbonato di soda, fornisce rame metallico: si discioglie nell'acido nitrico, e fornisce una soluzione in cui trovansi disciolti ad un tempo il rame ed il ferro. La composizione di questo doppio solfuro non è sempre la medesima. Essa ora si rappresenta da 1 eq. di sottosolfuro di rame unito ad 1 eq. di sesquisolfuro di ferro (Cu^2S,Fe^2S^3), ora da 3 eq. del primo ed 1 eq. del secondo ($3(Cu^2S)+Fe^2S^3$). Quest'ultima varietà di solfuro doppio di rame e ferro, si distingue ordinariamente pei suoi eleganti colori imitanti quelli dell'iride (*cuivre panaché*).

Il solfuro doppio di cui abbiamo fatto cenno è uno dei minerali che più spesso si lavorano per l'estrazione del rame, coi procedimenti che verranno descritti a suo tempo. Scaldato fortemente in vasi chiusi perde una parte del suo solfo; torrefatto in contatto dell'aria, fornisce acido solforoso, e si cangia in un misto d'ossido di ferro e d'ossido di rame.

PROTOSOLFURO DI RAME. $CuS=396$.

§. **921.** — Si ottiene facilmente il protosolfuro di rame precipitando un sale a base di protossido di rame con acido solfidrico, o con un monosolfuro alcalino. L'acido solfidrico decompone tutti i sali a base di protossido di rame, perciocchè il protosolfuro di rame è stabile in presenza degli acidi e dell'acqua. Se la soluzione del sale di rame colla quale reagisce l'acido solfidrico è debole, il colore del precipitato è bruniccio; nelle soluzioni concentrate questo apparisce nero. Questo solfuro non è solubile nei solfuri alcalini per via umida; per l'azione del calore esso perde alquanta acqua, una parte del suo solfo, e si cangia in sottosolfuro di rame. Precipitato di recente, ed abbandonato all'aria, esso si ossida prontamente e fornisce solfato di protossido di rame. Si compone in 100 parti da

Rame.	66,44
Solfo	33,56
	100,00

ondė la sua formola CuS.

Trovasi in natura il protosolfuro di rame in alcune regioni vulcaniche, come nel cratere del Vesuvio, talvolta s'incontra unito nelle vene metallifere con altri solfuri.

§. **922.** — Il protosolfuro di rame può combinarsi col solfo, e generare gradi superiori di solforazione; questi si ottengono precipitando i sali a base di protossido di rame col mezzo dei polisolfuri alcalini.

RAME E CLORO.

§. **923.** — Combinandosi col cloro il rame forma due cloruri, dei quali uno corrisponde al sottossido (Cu^2Cl), l'altro al protossido ($CuCl$). Quest'ultimo può combinarsi col protossido di rame, e generare ossicloruri.

Sottocloruro di rame. Cu^2Cl=1135.

§. 924. — Il sottocloruro di rame si produce in molte e diverse reazioni. Quando si fa reagire cloro sopra rame metallico a calore rosso, purchè il metallo trovisi in eccedenza, talchè non si possa generare protocloruro; 2 eq. di rame prendono in questo caso 1 solo eq. di cloro, e si cangiano in protocloruro.

Si può altresì preparare il sottocloruro medesimo facendo reagire una soluzione di protocloruro di rame con rame metallico. La reazione vuol essere eseguita in vaso chiuso perchè l'aria non v'abbia accesso. Nella soluzione di sottocloruro l'addizione dell'acqua ingenera un precipitato che è appunto il sale in forma di minuti cristalli.

Si compone il sottocloruro di rame anidro di

Rame.	60,97
Cloro	39,03
	100,00

onde si deduce che esso risulta dalla combinazione di 2 eq. di rame con 1 eq. di cloro (Cu^2Cl).

È un sale bianco, fusibile a temperatura inferiore al calore rosso, volatile, e che spande fumi abbondanti quando si scalda all'aria. È quasi insolubile nell'acqua; ma si disciogle nell'acido cloridrico: la sua soluzione è bruna: col raffreddamento abbandona cristalli tetraedrici, incolori: misto con acqua fornisce un precipitato bianco.

La soluzione di sottocloruro di rame è un corpo sommamente avido di combinarsi col cloro e coll'ossigeno, ed opera come riducente: mista alle soluzioni d'oro, ne precipita l'oro metallico.

Protocloruro di rame. CuCl=789.

§. 925. — Quando si fa reagire rame metallico con cloro gasoso, in guisa che questo si trovi in grande eccedenza, si conseguisce il protocloruro, corrispondente nella sua composizione al protossido. La combinazione diretta del rame col cloro si fa con fenomeni di combustione. Ciò si ottiene molto facilmente quando s'introduce in un'atmosfera di gas cloro puro e secco un filo di rame scaldato all'incandescenza ad uno dei suoi estremi. La combustione del rame in-

comincia dal punto riscaldato, e si propaga a tutto il filo successivamente.

Per via umida si ottiene in più modi il protocloruro di rame. Disciogliendo ad esempio il rame metallico nell'acqua regia, si ottiene soluzione di protocloruro di rame: egual prodotto fornisce la dissoluzione del protossido di rame nell'acido cloridrico.

§. **926.** — La soluzione di protocloruro di rame ha colore verde: coll'evaporazione fornisce cristalli verdi, aghiformi, solubilissimi nell'acqua e nell'alcoole, i quali contengono acqua di cristallizzazione. Questi, scaldati, si fanno liquidi, perdono acqua, si fanno polverosi, e si colorano in bruno. Esposti all'aria umida riprendono il loro primo colore, e l'acqua combinata. Una temperatura più elevata decompone il protocloruro di rame, il quale perde cloro, e si cangia in sottocloruro.

Il protocloruro di rame si compone in 100 parti da

Rame	47,20
Cloro	52,80
	100,00

onde si deduce che esso si fa da 1 eq. di rame e da 1 eq. di cloro: la sua formola è $CuCl$. I cristalli risultano da

Protocloruro di rame	78,86
Acqua	21,14
	100,00

dal che si argomenta che essi contengono per 1 eq. di sale 2 eq. di acqua di cristallizzazione (1).

Il protocloruro di rame disciolto nell'alcool comunica a questo la proprietà d'ardere con fiamma verde.

Il protocloruro di rame sciolto nell'acqua con alquanto acido cloridrico, reagendo col rame metallico in vaso chiuso, lo discioglie a poco a poco, finchè esso si trova interamente convertito in sottocloruro: la qual reazione si esprime dall'equazione seguente:

$$CuCl + Cu = Cu^2Cl.$$

La soluzione incolora, non appena viene a contatto coll'aria, si tinge in verde.

(1) Secondo alcuni essi contengono 4 eq. d'acqua, ossia 35 °/₀.

Il protocloruro di rame, disposto qual è a convertirsi in sottocloruro, deve considerarsi come corpo il quale può tra le mani del chimico divenire mezzo di clorurazione, ed anche d'ossidazione. Come tale esso può impiegarsi nella tintura, in sostituzione del nitrato di protossido di rame.

§. **927**. — Il protocloruro di rame può combinarsi in molte proporzioni col protossido di rame, e generare composti diversi, i quali si comprendono sotto il nome generico di *ossicloruri*.

Uno di questi composti si trova in natura nel regno minerale, e si conosce sotto il nome di *atakamite* o *rame muriatato*. Sostanza di colore verde, che s'incontra talvolta in cristalli prismatici romboidali, talvolta in piccoli aghi, talaltra pure amorfa, granulare o terrosa. Calcinata perde acqua; si fonde al cannello, si riduce in rame metallico, e colora la fiamma in verde. Le analisi di questo minerale si accordano colla formola $CuCl + 4CuO + 4HO$.

Si genera questo cloruro basico quando si precipita incompiutamente il protocloruro di rame con ammoniaca, o con potassa caustica, (5 eq di protocloruro di rame e 4 eq. di potassa o d'ammoniaca). La decomposizione si esprime dall'equazione seguente:

$$5CuCl + 4KO = 4KCl + (CuCl, 4CuO).$$

È una polvere verde la quale, per l'essiccamento, si rappiglia in masse facili a polverizzarsi. Col calore se ne può scacciare l'acqua d'idratazione; essa allora si tinge in nero, ma ripiglia color verde più bello quando s'inumidisce con acqua, ritornando allo stato d'idrato.

Usasi talvolta questo sale come polvere da asciugare le scritture; ma la sua applicazione più importante è nella pittura ad olio: esso si prepara in grande umettando lastre di rame con acido cloridrico, e lasciandole quindi esposte all'azione dell'aria atmosferica. Il rame si cangia tosto in ossido, cui discioglie in parte e converte in cloruro l'acido cloridrico: il cloruro così generato si unisce ad ossido inalterato, e genera l'ossicloruro, che si distacca colle lavature, e quindi si essica. Questo colore prende il nome di *verde di Brunswick* (1); esso non si altera alla luce.

(1) All'acido cloridrico si sostituisce spesso in questa preparazione una soluzione di cloridrato d'ammoniaca. In commercio trovasi sotto il nome di *verde di Brunswick* un miscuglio di carbonato di rame e d'allumina e carbonati terrosi.

Due altri ossicloruri di rame si conoscono dei quali basterà accennare la composizione. Uno d'essi contiene 1 eq. di cloruro e 2 eq. di protossido di rame ($CuCl+2(CuO)$, l'altro contiene per 1 eq. di cloruro, 3 eq. di protossido ($CuCl+3(CuO)$ (1).

Cloruri di rame ed Ammoniaca.

§. **928.** — Il sottocloruro di rame si discioglie nell'ammoniaca caustica; ne risulta un liquido incoloro, il quale, appena vien tocco dall'ossigeno, si tinge in azzurro. Questo corpo è uno dei più sensibili reagenti dell'ossigeno libero.

Il protocloruro di rame si combina coll'ammoniaca: anidro, assorbe il gas ammoniaco secco, e si rigonfia in una massa azzurra, polverosa, solubile nell'acqua, la cui soluzione è azzurra. Una soluzione concentrata di protocloruro di rame, in cui si conduca una corrente di gas ammoniaco, si scalda spontaneamente, assorbe avidamente il gas, e col raffreddamento lascia deporsi cristallini ottaedrici o prismatici di cloruro di rame ammoniacale. Questi cristalli contengono 1 eq. di protocloruro di rame, 2 eq. d'ammoniaca ed 1 eq. d'acqua, onde la loro formola $CuCl+2AzH^3+HO$.

Le combinazioni menzionate di protocloruro di rame e d'ammoniaca, sono decomposte dal calore, e forniscono sottocloruro di rame per residuo, perdendo ammoniaca e cloridrato d'ammoniaca. Ai composti sopraccennati aggiungeremo quello che risulta dalla combinazione del cloruro di rame col cloridrato d'ammoniaca, e che si forma direttamente dall'unione dei due sali, o dalla saturazione di una soluzione acida di cloruro di rame con ammoniaca. La sua composizione è indicata dalla formola $CuCl,AzH^4Cl$.

Rame e Cianogeno.

§. **929.** — Si conoscono due cianuri di rame, l'uno corrispondente al sottossido (Cu^2Cy), l'altro rappresentante il protossido di rame

(1) Alcuni assegnano questa formola alla atacamite.

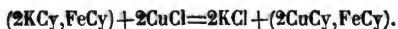
(CuCy). Questi cianuri non hanno per noi importanza di sorta. Sibbene dobbiamo far parola di un composto speciale che risulta dal combinarsi del protocianuro di ferro col protocianuro di rame, e che chiamasi *ferrocianuro di rame.*

Si genera questo sale allorquando in una soluzione di un sale a base di protossido di rame si versa soluzione di ferrocianuro di potassio (2KCy,FeCy). Tostochè i due liquidi si trovano a contatto, si decompongono a vicenda, e generano un precipitato di colore rosso-bruno, il quale è insolubile nell'acqua ed insolubile negli acidi.

La composizione di questo corpo risulta in 100 parti da

Protocianuro di ferro	31,88
Protocianuro di rame. . . .	68,12
	100,00

Dalla quale composizione si deduce che in esso sta combinato 1 eq. di protocianuro di ferro con 2 eq. di protocianuro di rame. La sua formola pertanto è 2CuCy,FeCy. Questo doppio cianuro rappresenta il ferrocianuro di potassio 2KCy,FeCy, in cui ai 2 eq. di potassio siansi sostituiti 2 eq. di rame. Supponendo che s'impieghi protocloruro di rame, la reazione si esprime dall'equazione

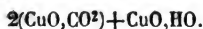
$$(2KCy,FeCy)+2CuCl=2KCl+(2CuCy,FeCy).$$

L'insolubilità del ferrocianuro di rame, unita al colore bruno-rosso che esso possiede, fa sì che la produzione di questo composto si renda visibile anche in una soluzione allungatissima di un sale di rame (1 parte di rame in 60000 parti d'acqua).

Il ferrocianuro di rame pel suo colore bruno potrebbe servire nella pittura ad olio. Si tentò pure di determinare la formazione di questo sale sopra le tele, sia nel tingerle, sia nell'imprimere sovr'esse. All'una ed all'altra applicazione esso si presta, ma è colore facile ad alterarsi.

PROTOSSIDO DI RAME ED ACIDO CARBONICO. CARBONATI DI RAME.

§. **930**. — Non si conosce il carbonato neutro di protossido di rame, isolato e puro, la cui formola sarebbe CuO,CO^2. Sibbene si conoscono molti carbonati, nei quali 1 eq. d'acido carbonico sta unito con più equivalenti d'ossido di rame, e che perciò prendono il nome generico di *sottocarbonati*, o *carbonati basici di rame*, dei quali giova qui fare menzione speciale.

§. **931**. *Carbonato sesquibasico di rame* $3CuO,2CO^2+HO$. — Questo carbonato risulta da 3 eq. di protossido di rame, uniti a 2 eq. di acido carbonico, ed a 1 eq. d'acqua. La sua formola può scindersi in modo da rappresentare un composto di 2 eq. di carbonato neutro ed 1 eq. d'idrato di protossido di rame. Essa allora diventa

$$2(CuO,CO^2)+CuO,HO.$$

Trovasi questa sostanza nel regno minerale, ed è designata dai mineralogi col nome di *azzurrite*, *azzurro di rame*, *azzurro di montagna*, *rame azzurro* ecc. Ha colore azzurro elegante; talora si trova in cristalli prismatici romboidali obliqui; talaltra si presenta in masse amorfe, o terrose, o compatte, o raggiate; ha densità =3 o 3,8; è più dura del carbonato di calce, meno dura del fluoruro di calcio. Calcinata perde acqua, e diventa nera. Essa accompagna ben sovente altri minerali di rame, ovvero forma da sè depositi ragguardevoli i quali si lavorano come ottimi per l'estrazione del rame metallico (1).

Dalla formola che abbiamo allegata come esprimente la composizione dell'azzurrite, si deduce la seguente sua composizione in 100 parti:

Protossido di rame	69,20
Acido carbonico	25,57
Acqua	5,23
	100,00

(1) Rinomatissima fu altra volta la miniera di Chessy presso Lione, siccome quella che forniva questo minerale in gran copia, e colle più belle forme cristalline. L'azzurrite vi era accompagnata da solfuri di rame, di ferro e di zinco.

L'azzurrite sottoposta alla calcinazione perde l'acqua e l'acido carbonico, e si cangia in protossido di rame, il quale se venga convenientemente scaldato con corpi riducenti si converte in rame puro. L'azzurrite, priva d'ogni materia straniera, dovrebbe fornire 55,25 °/₀ del suo peso di rame metallico.

L'azzurrite è sostanza impiegata nella pittura, e poichè il suo prezzo è assai elevato, così si cercò d'imitarlo coll'arte, e prodotti di questa sono i colori che si conoscono nella pittura sotto i nomi di *azzurro di Brema*, *azzurro minerale* o *ceneri azzurre*. Ecco un procedimento che può servire per preparare un azzurro che imita l'azzurrite naturale. Si fa una soluzione di pretto solfato di protossido di rame della densità 1,32, e si decompone col mezzo di una soluzione di cloruro di calcio bollente avente la densità 1,38. Si forma in seno al miscuglio un precipitato di solfato di calce, il liquido ritiene protocloruro di rame ($CuO,SO^3+CaCl=CaO,SO^3+CuCl$). Al liquido reso limpido col riposo, e decantato, si aggiunge latte di calce, che precipita dopo qualche tempo l'ossido di rame, in polvere verde. Il precipitato si tritura in una macina con liscivio caustico di potassa, poscia s'introduce in un recipiente e vi si aggiunge un misto di solfato di rame e di sale ammoniaco. Si agita il miscuglio, e dopo 4 giorni di riposo si lava il precipitato con acqua di pioggia finchè l'acqua di lavatura non mostri più reazione alcalina (1).

Il preparato che si conosce sotto il nome di *azzurro di Brema*, si prepara precipitando con carbonato d'ammoniaca una soluzione di solfato di rame, ponendo in digestione il precipitato con soluzione di potassa caustica, e lavandolo quindi accuratamente.

Si adopera il carbonato di rame, di cui abbiamo parlato finora, nella pittura ad olio, nella fabbricazione delle carte stampate ecc.

§. **932**. *Carbonato di rame bibasico* — Trovasi in natura questo composto nel regno minerale, e si designa dai mineralogi coi nomi di *malachite*, di *rame carbonato verde*, *verde di montagna*, *ceneri verdi* ecc. Ha colore verde, cristallizza in prismi retti romboidali, si

(1) Evidentemente questo prodotto deve contenere ossido di rame idratato, ed insieme carbonato di rame prodotto dall'assorbimento dell'acido carbonico operato durante l'esposizione all'aria del miscuglio reso alcalino col mezzo della potassa. Questo colore si vende per lo più *in pasta*, ossia ridotto a pasta molle con acqua; talvolta pure in pani seccati all'ombra.

presenta tuttavia più spesso in masse mammillari, stalattiformi, concrezionate, formate di strati concentrici di colore più o meno scuro; talvolta pure in masse acicolari, o fibrose; talvolta in polvere o masse terrose ecc. Ha densità =3,5, durezza maggiore di quella del carbonato di calce, minore di quella del fluoruro di calcio. Sotto l'azione del calore perde acqua ed acido carbonico, e si converte in protossido di rame.

La malachite accompagna ordinariamente le vene metallifere, e specialmente quelle dei minerali ramiferi, e copre le cavità che in esse s'incontrano, o vi forma piccoli depositi concrezionati. La varietà terrosa s'incontra in terreni di recente formazione mista con materie sabbiose od argillose, e vi prende talvolta la struttura compatta.

La malachite, quando trovasi in quantità ragguardevole, si scava e si lavora come un ottimo minerale di rame. La varietà *compatta* o *concrezionata* in masse di notevole volume, è pregiata pel suo elegante colore, e per la varia disposizione delle vene che vi formano gli strati concentrici. Le masse suddette si lavorano per lo più tagliandole in lamine sottili, le quali da abili operai si adoprano per incrostare ed intarsiare mobili, arredi domestici, vasi, colonne ecc. I lavori di malachite prendono piacevolissimo aspetto, ed una perfetta pulitura (1).

Si può preparare artificialmente questo carbonato di rame nel modo seguente. Si scioglie solfato di rame nell'acqua, e la soluzione si precipita con carbonato di soda o di potassa: la reazione è accompagnata da sprigionamento d'acido carbonico. Il precipitato verde-azzurro si lava dapprima con acqua tiepida, quindi con acqua bollente, avvertendo di non prolungare di troppo l'azione di questa, per la quale il precipitato si tingerebbe in nero per avvenuta deidratazione. Il precipitato prende per le lavature maggior coesione, maggiore densità, e si rappiglia in grani, tingendosi in bel verde.

Questa sostanza è insolubile nell'acqua; ma si scioglie nell'acqua ricca d'acido carbonico (bicarbonato) e negli acidi che formano sali solubili col rame. Si scioglie pure nelle soluzioni dei carbonati alca-

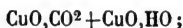
(1) La Russia possiede nei monti Urali vene ricchissime di malachite. Tutti ricordano i preziosissimi e bellissimi oggetti intarsiati con malachite che essa offerse all'ammirazione del mondo nella generale Esposizione, che si tenne in Londra nel 1851.

lini; colla calcinazione si decompone e lascia per residuo il protossido di rame.

La composizione di questo carbonato è indicata dalla formola

$$2(CuO),CO^2+HO,$$

la quale si può mutare nella seguente:

$$CuO,CO^2+CuO,HO;$$

dalle quali si deduce che questo corpo consta di 2 eq. di protossido di rame, 1 eq. d'acido carbonico ed 1 eq. d'acqua. In 100 parti esso contiene:

Protossido di rame	69,72
Acido carbonico	21,49
Acqua	8,79
	100,00

100 di questo sale supposto puro, devono fornire 57,41 di rame metallico.

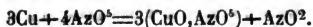
Si forma spontaneamente questo carbonato di rame quando il bronzo, l'ottone, od il rame, stanno per lungo tempo esposti all'aria umida, ovvero sepolti nella terra. Le monete, le statue antiche ne sono coperte: in tal caso esso prende il nome di *patina verde, patina antica.*

§. **933.**—In commercio trovansi molti colori i quali sono costituiti essenzialmente da carbonato basico d'ossido di rame, mescolato con maggiore o minore quantità d'ossido di rame idratato; tali sono i colori che si conoscono sotto i nomi di *verde di Brema, verde di Brunswick.* Il verde di Brema contiene carbonato basico di rame misto con carbonato di magnesia, e con allumina: sembra pertanto che la sua preparazione consista nel precipitare col mezzo di un carbonato alcalino un misto di solfato di rame, solfato di magnesia e solfato d'allumina. Questo colore si pregia per la sua grande leggerezza, la quale sembra dipendere dalla presenza dell'allumina e del carbonato di magnesia. Il verde di Brunswick si ottiene precipitando una soluzione di solfato di rame privo affatto di ferro e misto con solu-

zione di allume. La precipitazione si effettua col mezzo dell'orina putrefatta (sottocarbonato di ammoniaca impuro) (1).

PROTOSSIDO DI RAME ED ACIDO NITRICO.
NITRATO DI RAME. $CuO,AzO^5,4HO=1621$.

§. **934**. = Si ottiene il nitrato di rame allorquando si fa reagire acido nitrico sopra rame metallico. Se il rame è sottilmente diviso e l'acido assai concentrato, la reazione procede rapidissima con produzione di calore, e sviluppamento di vapori rossi d'acido nitroso ed iponitrico. L'acido debole reagisce sul rame con produzione di biossido d'azoto, il quale solo si mostra sotto forma di vapori rossi quando viene in contatto coll' aria. La reazione si esprime dalla seguente equazione

$$3Cu+4AzO^5=3(CuO,AzO^5)+AzO^2.$$

Dal che si vede che per convertire in nitrato 3 eq. di rame, è mestieri impiegare 4 eq. d'acido nitrico, dei quali uno si perde per l'ossidazione del rame e per la produzione del biossido d'azoto (§. 129).

Più economicamente si ottiene il nitrato di rame disciogliendo il protossido di rame nell'acido nitrico. La reazione è in questo caso tranquilla, e non è accompagnata da sviluppamento di gas. Rammentiamo che il rame può ossidarsi economicamente, bastando a ciò l'esporlo molto diviso a calore rosso in contatto dell'aria.

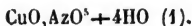
La soluzione di nitrato di rame, evaporata a consistenza di sciroppo, abbandonata quindi a lento raffreddamento, fornisce cristalli che hanno forma di parallelepipedi allungati, di un bel colore azzurro di safiro, la cui densità è =2,174, solubilissimi nell'acqua e nell'alcool, deliquescenti all'aria. Essi contengono acqua di cristallizzazione, che non ne può venir discacciata.

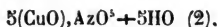
Questo sale si compone in 100 parti da

(1) Si conosce un altro carbonato basico di rame, in cui 3 eq. d'ossido stanno combinati con 1 eq. solo d'acido carbonico. Si può avere questo sale a due gradi diversi d'idratazione.

Protossido di rame	30,60
Acido nitrico	41,64
Acqua	27,76
	100,00

Esso pertanto risulta da 1 eq. di protossido di rame, 1 eq. d'acido nitrico e 4 eq. d'acqua. Onde la sua formola

$$CuO,AzO^5+4HO \quad (1).$$

Talvolta nella cristallizzazione il nitrato di rame prende una tinta azzurra più chiara; esso allora ritiene in combinazione 6 eq. d'acqua. Sotto l'azione del calore il nitrato di rame perde una parte del suo acido nitrico ($^4/_5$) ed una parte d'acqua ($^4/_5$), e si converte in un nitrato basico la cui formola è

$$5(CuO),AzO^5+5HO \quad (2).$$

Per ulteriore riscaldamento esso si decompone per intiero, e si cangia in protossido di rame.

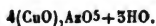
§. **935**. — Il nitrato di rame è un corpo grandemente ossidante, facile a decomporsi in contatto coi corpi riducenti. Misto con polvere di carbone, e scaldato a temperatura elevata, esso si decompone rapidamente, talvolta con esplosione. Un cristallo di questo sale involto in un foglio di stagno sottile e percosso col martello, cede rapidamente ossigeno allo stagno, il quale arde vivamente convertendosi in biossido.

Il sale di cui abbiamo parlato finora, ha molte applicazioni: esso serve al chimico per la preparazione del protossido di rame; esso si impiega in sostituzione al solfato di rame nella preparazione dei sali

(1) Nel sale supposto anidro si troverebbe la seguente composizione centesimale:

Protossido di rame	42,36
Acido nitrico	57,64
	100,00

(2) Secondo Gerhardt il nitrato basico di rame ha la formola

$$4(CuO),AzO5+3HO.$$

di rame insolubili. L'arte tintoria si serve di questo sale come di reagente ossidante capace di modificare profondamente le materie coloranti; esso prende parte nella composizione di alcuni mordenti e di alcune riserve.

§. **936.** — Il nitrato di rame si combina facilmente col nitrato di ammoniaca (AzH^3,HO,AzO^5), onde risulta un doppio sale, sommamente solubile, capace tuttavia di cristallizzare. 1 eq. di nitrato di rame vi si trova unito ad 1 eq. di nitrato d'ammoniaca, onde la sua formola

$$CuO,AzO^5+AzH^3,HO,AzO^5.$$

Questo sale è sommamente pronto a decomporsi: quando si evapora la sua soluzione, accade talvolta che esso scoppia violentemente per subitanea combustione dell'idrogeno dell'ammoniaca, e per isvolgimento di prodotti nitrosi.

Si sostituisce spesso questo sale al nitrato di rame semplice nell'arte tintoria.

Protossido di Rame ed Acido solforico.

§. **937.** — L'acido solforico si combina in varie proporzioni col protossido di rame, onde emergono il solfato neutro di rame, e numerosi solfati basici, i quali si possono considerare come combinazioni del solfato neutro col protossido di rame.

Solfato di Rame neutro. $CuO,SO^3 = 996$.

§. **938.** — Il rame metallico si discioglie col soccorso del calore nell'acido solforico diluito colla metà del suo peso d'acqua; la reazione è accompagnata da sprigionamento d'acido solforoso; il rame, ossidato da una parte dell'ossigeno dell'acido solforico, si cangia in protossido (CuO) il quale si unisce con l'acido solforico non ancora decomposto, e si cangia in solfato. Se la quantità d'acido solforico

impiegata è bastevole, tutto il rame si converte in solfato, e si precipita in seno al liquido sotto forma di una massa bianca cristallina.

La reazione si esprime dalla seguente equazione

$$Cu + 2SO^3 = CuO,SO^3 + SO^2.$$

Dalla quale si comprende che per convertire 1 eq. di rame in solfato neutro, è mestieri impiegare 2 eq. d'acido solforico, dei quali uno si consuma nell'ossidazione del rame, e nella generazione dell'acido solforoso che si disperde.

Più economicamente si ottiene il solfato di rame facendo reagire acido solforico sopra protossido di rame ottenuto calcinando all'aria il rame metallico diviso in piccole masse.

Il solfato di rame anidro si compone in 100 parti da

Protossido di rame	49,80
Acido solforico	50,20
	100,00

Onde si deduce che in esso 1 eq. di protossido di rame sta combinato con 1 eq. d'acido solforico, giusta la formola soprallegata, CuO,SO^3.

§. **939**. — Il solfato di rame anidro è, come dicemmo, bianco; è solubile nell'acqua, e fornisce una soluzione elegantemente colorata in azzurro. Questa soluzione concentrata a conveniente densità per mezzo della evaporazione, fornisce col raffreddamento cristalli che hanno forma di parallelepipedi obliqui, di sapore astringente metallico, nauseante, nei quali il solfato di rame è unito ad una quantità d'acqua di cristallizzazione che ascende a 5 eq. per ogni equiv. di sale. La loro formola è pertanto $CuO;SO^3 + 5HO$. Essi si compongono in 100 parti da

Solfato di rame	63,91
Acqua	36,09
	100,00

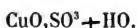
È questo il sale che si trova abbondantemente in commercio sotto i nomi di *vetriolo di Cipro* (1), di *copparosa azzurra*, o *vetriolo az-*

(1) Nome derivato dall'isola di Cipro, ricca di miniere di rame.

zurro, prodotto che si fabbrica in grande nelle officine chimiche con procedimenti che tra poco accenneremo, e che verranno poi più ampiamente descritti in altra occasione.

Questo sale è, come dicemmo, solubile nell'acqua, ma assai più a caldo che a freddo. 100 parti d'acqua ne sciolgono parti 31,81 a 0° — 36,95 a +10° — 42,31 a +20° — 56,9 a +40° — 77,39 a +60° — 118 a +80° — 203,32 a +100°.

È affatto insolubile nell'alcool rettificato. La sua soluzione acquosa ha reazione acida. Conservato in luogo tiepido, il sale cristallizzato perde $^2/_5$ dell'acqua di cristallizzazione, e prende perciò la formola CuO,SO^3+3HO; il suo colore si cangia in azzurro chiaro. A +40° esso perde ancora 2 eq. d'acqua, e si converte in monoidrato

$$CuO,SO^3+HO.$$

Scaldato finalmente a +221° o +242°, esso perde l'ultimo eq. d'acqua, e si fonde in una massa bianca.

A temperatura superiore all'accennata, esso si decompone interamente, perde l'acido solforico, e lascia per residuo il protossido di rame.

Trovasi in natura il solfato di rame nel minerale conosciuto sotto il nome di *cianosa*, o *rame solfatato*, o *vetriolo di rame*; sostanza la quale s'incontra talvolta cristallizzata, ma per lo più formante una incrostazione sopra minerali diversi. È sempre un prodotto della spontanea ossidazione delle piriti ramose, che a poco a poco si convertono in solfato, il quale o forma efflorescenze sulle rocce che gli danno origine, o disciogliesi nelle acque che s'infiltrano nelle miniere; queste (dette *acque di cementazione*) raccolte per lo più entro bacini, o si evaporano per estrarne il sale, o si pongono a reagire con ferro metallico, onde si ricava il rame ridotto.

§. **939** *bis*.—Il solfato di rame si prepara in grande per diverse vie.

1° Calcinando il solfuro di rame (Cu^2S) puro o misto con solfuro di ferro entro forni a riverbero, per modo da ossidare ad un tempo il solfo ed il rame. A temperatura conveniente si forma solfato di rame, che si estrae quindi dalla massa calcinata col mezzo della lisciviazione.

2° Facendo reagire rame metallico con acido solforico allungato in contatto dell'aria: questa somministra l'ossigeno che si fissa sul rame, e lo converte in protossido, che si unisce quindi all'acido solforico.

3° Facendo reagire rame metallico con acido solforico ed acido nitrico ad un tempo: l'acido nitrico è quello che fornisce l'ossigeno necessario all'ossidazione del rame.

4° Si ha solfato di rame come residuo di fabbricazione nelle officine nelle quali si affinano l'oro e l'argento, allorquando si precipita col mezzo del rame l'argento disciolto mercè l'acido solforico.

5° Convertendo il rame metallico in solfuro, calcinando questo in contatto dell'aria, e lisciviando il prodotto.

6° Dove abbondano l'azzurrite e la malachite (*v.* §. 931 e 932), si può preparare il solfato di rame trattando queste materie con acido solforico.

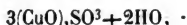
7° Nelle officine nelle quali si avvivano lastre od altri oggetti di rame con acido solforico allungato, si ottengono soluzioni deboli di solfato di rame, dalle quali si ricava questo sale cristallizzato col mezzo dell'evaporazione.

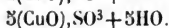
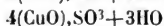
§. **940.** — Il solfato di rame è uno dei sali che facilmente si decompongono dai corpi riducenti. Il ferro, lo zinco ecc. immersi in una soluzione di questo sale, ne precipitano il rame metallico (rame di cementazione). Un bastoncino di fosforo decompone, a temperatura ordinaria, una soluzione di questo sale, e ne precipita sopra di sè il rame ridotto.

Il commercio fornisce raramente solfato di rame puro; per lo più questo prodotto contiene solfato di protossido di ferro, la cui presenza si svela frequentemente dal colore dei cristalli, che non è più schiettamente azzurro, ma volgente al verdiccio. A riconoscere la presenza del solfato di ferro, prendesi una piccola porzione del sale di rame, che si discioglie in poca acqua, a cui si aggiunge alquanto acido nitrico. Si porta il miscuglio alla bollizione, perchè si soprossidi il ferro; al liquido raffreddato si aggiunge ammoniaca liquida; se il sale di rame è puro, il precipitato di protossido di rame idratato che ingenerano le prime gocce del precipitante, si ridiscioglie compiutamente in eccedenza di questo, e fornisce un liquido intensamente azzurro e di perfetta trasparenza. Se il sale contenesse ferro, si otterrebbe un precipitato più o meno considerevole di sesquiossido di ferro insolubile nell'ammoniaca.

§. **941.** — Il solfato di rame può combinarsi in molte proporzioni col protossido di rame, e generare molti solfati basici. Così se fac-

ciasi bollire una soluzione di solfato di rame neutro con una leggera eccedenza d'ossido di rame, si otterrà una polvere verde poco solubile, la quale ha la formola

$$3(CuO),SO^3+2HO,$$

e contiene perciò 3 eq. di base per 1 eq. d'acido solforico. Esso si produce altresì quando si precipita solfato di protossido di rame con potassa o soda in quantità non bastevole per saturare tutto l'acido del sale. Si conoscono ancora altri solfati basici di rame, i quali hanno le seguenti formole:

$$4(CuO),SO^3+4HO$$
$$4(CuO),SO^3+3HO$$
$$4(CuO),SO^3+5HO$$
$$5(CuO),SO^3+5HO.$$

§. **942.** — Ha il solfato di rame una manifesta virtù antisettica. I legni da costruzione imbevuti di soluzione di questo sale, reggono assai bene alle ingiurie atmosferiche ed all'azione distruggitrice dei tarli. La colla d'amido, di cui fanno così grande uso i legatori di libri, i decoratori di appartamenti, i tessitori per preparare i fili coi quali si ordiscono le tele, molto facilmente si altera e si copre di muffa. Ad evitare questo inconveniente, basta aggiungervi una piccola proporzione di solfato di rame (1). Usasi questo sale da alcuni agricoltori a preparare il frumento che è destinato a seminagione, e ciò coll'intendimento d'impedire la produzione di quella crittogama, che talvolta infesta le messi, e che dal colore nero di carbone o di materia bruciata che comunica alle spiche, venne detta *uredo*. Per tale oggetto suolsi bagnare il frumento, alcune ore prima che si consegni alla terra, con una soluzione di 1 parte di solfato di rame in 32 parti d'acqua. Questa dose basta per 400 parti di frumento.

S'impiega dai tintori il solfato di rame in molte e diverse operazioni. Così, ad esempio, esso è una delle sostanze impiegate nella produzione delle tinte nere pei panni, pei filati di lana, pei feltri

(1) Si sciolgono in 275 parti d'acqua 2 parti di solfato di rame, la soluzione si porta fino +68° o 70°, poi vi si aggiunge una diluzione di 35 parti d'amido, e 55 parti d'acqua a temperatura di +34°. Il miscuglio si scalda fino alla bollizione, e vi si tiene per mezz'ora all'incirca.

ecc. (1). Serve pure questo sale come riserva pei colori azzurri che si ottengono col bagno indigoforo. Con esso si ottiene talvolta la fissazione dell'ossido di rame sopra le tele, sia che questo debba servire di colore, sia che lo si voglia convertire in un sale colorante (arsenito di rame). Con esso si avvivano alcune tinte di colori organici od inorganici ecc.

Nei laboratorii di chimica si usa il solfato di rame affine di preparare molti altri sali solubili di questo stesso metallo.

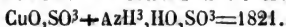
S'impiega il solfato di rame nella galvanoplastica e nella galvanotipia ecc.

Un'applicazione volgare del solfato di rame è quella dell'incidere e scrivere sul ferro. Perciò si copre la superficie dell'oggetto su cui vuolsi incidere con uno strato di cera, sulla quale si segnano i tratti od i caratteri con una punta che ponga a nudo il ferro sottoposto. Sui tratti medesimi si sparge alquanta polvere di solfato di rame deacquificato, la quale si bagna con acqua, o meglio con alquanto aceto: tosto incomincia la reazione, la quale ha per effetto la corrosione del ferro, e per conseguenza la formazione di un disegno o di una scrittura in incavi più o meno profondi, secondo che più o meno si prolungò l'azione del sale di rame (2).

Il solfato di rame è nel novero dei sali venefici; esso vuole pertanto essere gelosamente custodito.

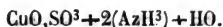
(1) Nella fabbricazione dell'inchiostro da scrivere (gallato di ferro) si fa uso per lo più insieme con solfato di ferro di alquanto solfato di rame. Questo sale impedisce che l'inchiostro si ammuffi; ed è facile riconoscerne la presenza, immergendo nell'inchiostro un bastoncino di ferro ben terso, il quale si copre tosto di una patina rossa di rame. Un inchiostro contenente solfato di rame non può servire per chi scrive con penne di ferro. — È abitudine di alcuni di succhiar le penne da scrivere intrise nell'inchiostro; a persuadere che questo uso è non solo sconcio, ma anche pericoloso, basta il dire che non v'ha, per dir così, inchiostro in commercio che non contenga solfato di rame.

(2) Da qualche tempo si spaccia la polvere di solfato di rame deacquificato, come composizione secreta per incidere sul ferro, da alcuni giocolieri e venditori ambulanti.

SOLFATO DI RAME E SOLFATO DI AMMONIACA.
SOLFATO DOPPIO DI RAME E DI AMMONIACA.
$CuO,SO^3+AzH^3,HO,SO^3=1821$.

§. **943**. — Questo doppio sale si conseguisce allorchè si mescono insieme soluzioni di solfato di rame e di solfato d'ammoniaca. Si combinano i due sali nella ragione dei loro equivalenti, e generano un composto il quale è sommamente solubile, ma è tuttavia capace di formarsi in cristalli, i quali sono incolori, e contengono 7 eq. d'acqua.

SOLFATO DI RAME ED AMMONIACA.
SOLFATO DI RAME AMMONIACALE. $CuO,SO^3+2(AzH^3)+HO=1533,5$.

§. **944**. — Quando ad una soluzione di solfato di protossido di rame si aggiunge tanta ammoniaca che basti a ridisciogliere interamente il precipitato cui essa produce in sul principio della reazione, si ottiene un liquido limpido intensamente azzurro: se a questo si aggiunge alcool rettificato, vi si produce tosto un precipitato cristallino di colore azzurro intenso, la cui composizione si rappresenta dalla formola

$$CuO,SO^3+2(AzH^3)+HO.$$

Questo composto, che prende il nome di *solfato di rame ammoniacale*, è una combinazione di 1 eq. di solfato di rame con 2 eq. d'ammoniaca ed 1 eq. d'acqua. Il sale così ottenuto, esposto a temperatura di $+150^\circ$, si decompone perdendo 1 eq. d'ammoniaca ed 1 eq. d'acqua, e prende la formola CuO,SO^3+AzH^3.

La soluzione di solfato di rame ammoniacale è impiegata dai fabbricanti di colori minerali per preparare l'arsenito di rame: esso si adopera pure dai tintori per la produzione di colori verdi di arsenito di rame nell'impressione sopra le tele.

Solfato di Rame e Solfato di Protossido di ferro.

§. **945**. — Il solfato di rame può unirsi in proporzioni variabili col solfato di protossido di ferro, e con esso cristallizzare. Si trova da qualche tempo in commercio un sale doppio di solfato di rame e solfato di ferro, a cui si dà il nome di *vetriolo misto* o *vetriolo di Admont*; esso si ottiene mescolando in proporzioni diverse le acque madri dalle quali si ottennero il solfato di rame ed il solfato di ferro, evaporando il miscuglio e portandolo a cristallizzazione: ovvero sciogliendo nell'acqua proporzioni determinate dei due sali, e portando la soluzione a conveniente concentrazione perchè cristallizzi. Si trovano in commercio vetrioli misti di composizioni diverse, nei quali il solfato di ferro sta al solfato di rame come

$$5 : 1 \ (1) - 4 : 1 \ (2) - 7 : 1 \ (3) - 17 : 3 + {}^3/_8 \ (4).$$

Si comprende facilmente come le varietà di questo doppio sale si possano moltiplicare all'infinito, mescolando proporzioni diverse dei due sali; quindi i tintori i quali si valgono del doppio vetriolo, per essere sicuri dei risultati che essi intendono d'ottenere, dovrebbero prepararselo essi stessi, a vece di procacciarselo dal commercio, perciocchè in questo caso trovansi costretti od a fidarsi sulle asserzioni del fabbricante che loro lo fornisce, od a praticare l'analisi del sale che essi intendono adoperare per determinare la relativa proporzione dei sali di ferro e di rame (5).

Il solfato doppio di ferro e di rame si adopera dai tintori specialmente nella produzione dei colori neri.

(1) Vetriolo di Admont.
(2) Vetriolo doppio di Admont.
(3) Vetriolo di Bayreuth.
(4) Vetriolo di Salzburgo.
(5) Diremo di questo saggio allorquando parleremo della fabbricazione dei sali rame; cioè nel vol. III di questo Manuale.

Ossidi di Rame ed Acido silicico.

§. **946.**—Il sott'ossido di rame si può combinare coll'acido silicico, e specialmente si unisce con facilità ai silicati complessi che si designano col nome di vetri. Questi ne sono colorati elegantemente in rosso porpora.

Il protossido di rame si unisce pure all'acido silicico ed ai silicati, ai quali esso comunica una tinta verde di smeraldo. Il vetro colorato in verde dal protossido di rame, perde questa sua tinta quando soggiace all'azione di corpi riducenti. Così un vetro ramifero, fuso sul carbone alla fiamma riducente del cannello, si decolora, e fornisce rame metallico.

Per via umida si possono ottenere silicati di protossido di rame, precipitando una soluzione di un sale di rame con una soluzione di silicato solubile di potassa e di soda (liquore di selce).

La natura ci presenta silicati di rame in alcuni minerali. Così ad esempio è un silicato idratato di protossido di rame l'*idrofana ramosa*, o *crisocolla*, o *malachite silicea* (*Kieselmalachite* dei Tedeschi), la cui formola è $3CuO,2SiO^3+6HO$; è pure un silicato di rame idratato la *dioptasia*, o *smeraldo di rame* (*Kupfersmaragd*), sostanza verde, vetrosa, che cristallizza in prismi esagonali, alquanto più duri del vetro, e che differisce dal silicato precedente per minore quantità d'acqua; la sua formola è $3CuO,2SiO^3+HO$.

Leghe del Rame.

§. **947.** — Il rame si unisce con pressochè tutti i metalli che abbiamo finora studiati. Delle leghe che ne risultano alcune sono di molta importanza per le arti; ond'è che crediamo opportuno di tenerne speciale discorso, affine di farne conoscere le precipue proprietà, rimandando al vol. III di questo Manuale quanto si riferisce alla fabbricazione industriale di alcune di esse.

§. **948.** *Rame* e *manganese.* — Questi due metalli si possono ottenere uniti in lega, fondendo un miscuglio di rame metallico con

biossido di manganese, e con una sufficiente proporzione d'una materia riducente (olio, polvere di carbone). Rinman ottenne per tal modo una lega bianca, capace di lavorarsi al martello a caldo. Ripetendo più volte la fusione della medesima quantità di rame con nuove dosi di biossido di manganese, il medesimo chimico ottenne una lega di colore bianco d'argento, malleabile a freddo, ma fragile a caldo. Le leghe di rame e manganese contenenti ragguardevoli proporzioni di questo metallo, si ossidano facilmente all'aria alla comune temperatura.

§. **949**. *Rame* e *zinco*. — Questi due metalli si possono unire in lega in proporzioni variabilissime, e forniscono prodotti omogenei. Le proprietà delle leghe che in tal guisa si ottengono variano grandemente secondo le proporzioni relative dei due metalli. In generale si può stabilire che quanto maggiore è la proporzione del rame, tanto più queste leghe sono duttili e malleabili, e tanto più fina apparisce la grana della loro frattura. La malleabilità e la duttilità scompaiono, od almeno trovansi grandemente diminuite, quando i due metalli si trovano uniti presso a poco in pesi eguali; esse riappariscono, ma in basso grado, quando a sua volta si fa predominante lo zinco.

Le leghe che si formano di

Rame parti	99	Zinco parti	1
	95		5
	90		10
	80		20

sono nervose, tenaci, sommamente duttili e malleabili. Queste leghe sarebbero più frequentemente usate se il prezzo ne fosse meno elevato. Le arti adoprano di sovente leghe di rame e zinco comprese tra le proporzioni di

Rame parti	80	Zinco parti	20
	72		28

Le leghe che prendono il nome di *ottone*, e che tanto spesso s'impiegano nella costruzione delle macchine, hanno per lo più la composizione di rame 75 e zinco 25.

La lega di 50 di rame e 50 di zinco, si allontana assai dalle leghe precedenti per la malleabilità e la duttilità; essa ha l'aspetto del

bronzo con cui si potrebbe confondere, ma ha poca durezza, poca coesione: essa non conserva la pulitura ed il lustro metallico.

A partire da questo limite, crescendo la proporzione dello zinco, troviamo leghe fragili, secche alla lima, e dure tanto alla lima quanto al martello. La lega di 40 di rame e 60 di zinco è fragile a segno da potersi triturare e ridurre in polvere. Crescendo ancora la proporzione dello zinco si conseguiscono leghe le quali si mostrano dotate di qualche tenacità, che sono più dure e più nervose che lo zinco, e possono in alcuni casi preferirsi a questo metallo puro.

Il colore delle leghe di rame e zinco varia altresì col variare delle proporzioni dei due metalli. 30 di rame e 70 di zinco danno una lega la cui frattura è lamellare e grigia come quella dello zinco; la lega di 40 di rame e 60 di zinco comincia a presentare un colore volgente al giallo. Quella di parti eguali di rame e zinco ha frattura di colore giallo-dorato: una lega di 55 di rame e 45 di zinco, mostra alla frattura misti i colori giallo e rosso.

Alle leghe di rame e zinco nelle quali predomina il rame, appartengono quelle che in commercio si designano coi nomi di *similoro, pinchbech, metallo del principe Roberto.* La loro composizione è la seguente:

1°	Rame	80	Zinco 20
2°		84	16
3°		86	14
4°		88	12

a prima di queste leghe ha frattura d'un bel giallo, più bella è la tinta della seconda, ancor più brillante è il colore giallo della terza. La quarta è la più pregevole per colore simile a quello dell'oro e per finezza di grana (1).

(1) Diamo qui alcune composizioni di leghe che ricevono nomi speciali nelle arti.
Oro mosaico. — È composto di 100 parti di rame e da 50 a 55 di zinco.
Ottone di Bristol. — Rame 2 parti, zinco 1 parte, ha una tinta gialla-pallida.
Metallo di Bath. — Ottone 32 parti, zinco 9 parti.
La lega di cui si servono i fabbricanti di bottoni metallici di Birmingham, e che da essi si appella *platino*, è composta di ottone 8 parti, zinco 5 parti; essa è affatto bianca.
Tomback o *ottone rosso.* — Sotto questo nome si indicano leghe diverse, le quali per 1 parte di zinco contengono 2 1/2, o 5, o 8, o 10 parti di rame.
La lega per l'oro falso, che si lavora dai battilori, è un ottone rosso composto di rame 11 parti, zinco 2 parti.

Le leghe di rame e zinco hanno in generale una densità maggiore della media dei due metalli (1); esse sono tutte più fusibili che il rame. La loro fusibilità cresce col crescere la proporzione dello zinco. Quindi le leghe più ricche di questo metallo si adoprano a saldare le altre che ne sono meno abbondantemente fornite. Così come saldature per gli oggetti di ottone si adopra spesso una lega fatta con ottone 2 parti, zinco 1 parte (2).

Si ottengono le leghe di rame e zinco sia unendo direttamente i due metalli, sia fondendo il rame ed aggiungendovi la giallamina, o la tuzia (ossidi di zinco), insieme con carbone destinato ad operare la riduzione dello zinco. Nel fondere insieme i due metalli, egli accade talvolta che la temperatura del bagno metallico subitamente si eleva di tanto, che lo zinco in gran parte si volatilizza, con proiezione della massa metallica. La volatilizzazione dello zinco è tanto più facile quanto più questo metallo abbonda. Ad evitarla giova tenere il rame fuso a temperatura non di molto superiore a quella che è necessaria per mantenerlo liquido, ed aggiungere lo zinco a piccole proporzioni, tenendo sempre il crogiuolo coperto durante la fusione.

La volatilità dello zinco fa sì che, allorquando si porta parecchie volte alla fusione una lega di cui esso faccia parte, questa trovasi alterata, e tanto meno ricca di zinco, quanto più lungo tempo sovra essa operò il calore. Una lega di zinco e rame tenuta lungo tempo fusa in un crogiuolo, coperta di carbone, ed a temperatura molto elevata, perde interamente lo zinco.

Le leghe di rame e zinco tenute in fusione al contatto dell'aria, perdono lo zinco, il quale si ossida e lascia per residuo il rame.

L'ottone bagnato con ammoniaca si fa bianco alla superficie: la ragione sta nella pronta ossidazione del rame in presenza dell'ammoniaca e dell'aria, e nella solubilità dell'ossido di rame nell'ammoniaca: lo zinco trovasi pertanto predominante in quella parte dell'ottone su cui l'ammoniaca ha reagito. Lavando l'ottone con acido cloridrico

(1) Ben inteso che nel calcolo di questa densità media si tenga conto delle proporzioni relative dei due metalli. La densità media si deduce dalla seguente formola $M=\frac{(D\times P)+(D'\times P')}{P+P'}$, dove D e D' indicano le densità dei due metalli, P e P' indicano i loro pesi, ed M indica la media densità.

(2) Talvolta si adoprano a questo scopo leghe ternarie di rame, zinco e stagno.

gli si dà una tinta rossa, perciocchè l'acido discioglie lo zinco, e lascia intatto il rame, che trovasi tosto predominante.

Le leghe di rame e zinco si adopravano altra volta frequentemente per farne cucchiai e forchette per uso della tavola. Badisi che siffatte leghe si ossidano e forniscono sali di rame quando si trovano in contatto con aceto od altri acidi, e coll'aria ad un tempo, e possono perciò comunicare agli alimenti, alle vivande acide, proprietà venefiche. In contatto coll'aria e colle sostanze grasse l'ottone s'inverdisce, per ossidazione del rame. Questa lega pertanto dovrebb'essere sbandita dal servizio della cucina e della tavola.

L'ottone che si trova in commercio è raramente composto di rame e zinco soltanto; per lo più esso contiene sensibili quantità di piombo o stagno, o di ambidue questi metalli (1).

§. **950.** *Rame* e *ferro*. — È difficile ottenere l'unione di questi due metalli, i quali tuttavia possono allegarsi in qualsiasi proporzione. È una lega di rame e ferro il così detto *rame nero* che si ottiene dal trattamento delle piriti ramose.

Secondo Musbet 100 parti di rame possono fondersi con 1, 2 ecc. 100 e più parti di ferro dolce. Una lega di rame e ferro in parti eguali ha colore rosso più scuro che quello del rame puro. Se predomina il ferro la lega prende una tinta meno rossa.

Una lega di 2 parti di rame ed 1 di ferro ha grande tenacità. Se si accresce la proporzione del ferro la lega acquista in durezza, ma perde della sua tenacità: la sua frattura si mostra lamellare. Le leghe di rame e ferro sono meno malleabili del rame, e meno d'esso fusibili: esse sono magnetiche anche quando non contengono che il 10 °/₀ di ferro.

(1) Diamo qui la composizione di alcune specie di ottone del commercio.

	Rame	*Zinco*	*Stagno*	*Piombo*
1° Ottone di Hegermuhl . . .	70,16	27,45	0,79	0,20
2° Ottone d'Augsburg	71,89	27,43	0,85	0,90
3° Ottone d'Inghilterra. . . .	70,29	29,26	0,17	0,28
4° Ottone di Stolberg	65,80	31.80	0,25	0,28
5° Ottone dei tornitori. . . .	64,80	32,80	0,40	2,00
6° Ottone degl'indoratori . . .	64,45	32,44	0,25	2,86
7° Ottone da lavorarsi alla trafila	64,20	33,10	0,40	0,40
8° Crisocallo	88,00	6,00	»	6,00

Secondo Levasseur il ferro contenente rame ha grande tenacità, è fragile a temperatura compresa tra il rosso-bruno ed il rosso-scuro; esso si può lavorare alla fucina a temperature inferiori o superiori all'accennata.

La presenza del carbonio sembra essere d'ostacolo all'unione del ferro col rame. Una lega di ferro e rame portata a fusione tosto si altera se venga a contatto con carbone: il ferro passa allo stato di carburo (ferraccio) e si separa dal rame. L'acciaio si può più facilmente allegare al rame che il ferraccio. 95 parti d'acciaio fuse con 5 parti di rame, danno una lega che ha analogia coll'acciaio fuso. 90 parti d'acciaio e 10 di rame, forniscono, colla fusione, una massa metallica di struttura raggiata, in cui si scorgono grani di rame. 80 d'acciaio e 20 di rame, danno una lega ancora omogenea, la quale sotto la lima mostra la tinta del rame. Se si fondono insieme 2 parti d'acciaio e 3 parti di rame, si conseguisce una lega, la quale col raffreddamento si risolve in due strati; uno inferiore che si compone essenzialmente di rame; l'altro superiore che è di acciaio ramifero, in cui si scorgono piccole masse isolate di rame. Il ferraccio bianco si comporta col rame presso a poco come l'acciaio: esso tuttavia non può unirsi che con $^1/_{20}$ del suo peso di rame. Minor quantità di rame può unirsi al ferraccio bigio (1).

La possibilità di unire il ferro al rame presta ai metallieri un mezzo acconcio per saldare ferro con ferro. Per ciò pongonsi a contatto, con interposta alquanta limatura di rame, i due pezzi di ferro che si vogliono saldare: avvivati dapprima col mezzo della lima, i due pezzi di ferro, si legano insieme con filo di ferro perchè si mantenga inalterata la loro reciproca posizione: si isperge la linea d'unione di essi con alquanto borace, quindi si portano in un fuoco di carboni, e vi si scaldano finchè il rame si strugga; il che si scorge facilmente sia allo scorrere del rame liquefatto, sia all'apparire della fiamma del carbone tinta in verde. Si estraggono allora dal fuoco i due pezzi di ferro e dopo il raffreddamento si trovano perfettamente consolidati.

(1) In generale si considera come nociva alle qualità del ferraccio e del ferro la presenza del rame. Dicesi che una moneta di rame gettata in un forno reale, basta a guastare un'intera fondita di ghisa. Le cose dette, tuttochè dimostrino che in alcuni casi può ancora lavorarsi il ferro tuttochè contenga rame, non distruggono tuttavia la suespressa sentenza. In generale i minerali di ferro contenenti rame danno ferro di cattiva qualità e non si lavorano.

il borace serve a più e più avvivare le superficie metalliche che debbono unirsi al rame, disciogliendo in un vetro fusibile l'ossido di ferro che le imbratta, e togliendo il contatto dell'aria il quale tornerebbe nocivo tanto al ferro quanto al rame impiegato per la saldatura.

In alcune circostanze giova coprire il ferro o l'acciaio d'uno strato di rame. Vedremo a suo tempo quali metodi si possono seguire per ottenere questo intento.

§. 951. *Rame* e *niccolo*. — Una lega di parti eguali di rame e niccolo è bianca, malleabile. 10 di rame ed 1 di niccolo, danno una lega malleabile che ha un colore pallido di rame. 10 di rame e 3 di niccolo, formano una lega quasi bianca. La lega di 10 di rame e 4 di niccolo, ha bianchezza quasi come quella dell'argento.

§. 952. *Rame e stagno*. — Le leghe di questi due metalli prendono il nome generico di *bronzo*. La loro composizione può essere variabilissima tra i due limiti estremi segnati dal predominio grandissimo dell'uno e dell'altro dei due metalli. Le proprietà delle quali godono queste leghe, variano mirabilmente col variare della loro composizione.

Le leghe nelle quali il rame è predominante, comprese per esempio tra le proporzioni

Rame	99	Stagno	1
»	85	»	15

sono nervose, tenaci, alquanto malleabili, capaci di bella pulitura; il loro colore ritrae da quello del rame; esse sono o rosso-chiare, o gialle volgenti al rosso-pallido, o giallo-chiare. Tutte si lavorano assai bene alla lima, e sono meno grasse che il rame puro. La loro durezza è tanto maggiore quanto in esse è maggiore la proporzione dello stagno, e si fanno fragili, tuttochè cedano alquanto alla compressione sotto il bilanciere, e si lavorino bene al bulino.

Partendo dalla composizione di 85 di rame e 15 di stagno, fino a quella di 75 di rame e 25 di stagno, le leghe si mostrano più dure, più secche alla lima, meno facili a lavorarsi con questo strumento, ed insieme più fragili. La lega di 65 di rame e 35 di stagno è fragile come la ghisa bianca, e quasi inattaccabile dalla lima. Fragili e dure si mostrano le leghe fino al limite di 50 di rame e 50 di stagno. Una lega così composta cede già assai bene alla lima; e cedono mag-

giormente ed in progressione crescente le leghe nelle quali diventa maggiore la proporzione dello stagno. Malleabili e tenaci, meno fragili, e molli nuovamente si mostrano le leghe comprese tra rame 10 parti e stagno 90, e rame 1 parte e stagno 99 parti.

Dalle cose dette risulta che col mezzo dei due metalli rame e stagno, si possono ottenere leghe le quali soddisfacciano alle diverse esigenze dell'industria.

Da lungo tempo s'impiega una lega di rame e stagno per la confezione delle armi da fuoco di gran calibro, come cannoni, mortai, obici ecc., e prende il nome di *bronzo dei cannoni* o *metallo dei cannoni*. In questa lega si ricercano specialmente la tenacità ed una durezza sufficiente perchè resista al fregamento che esercitano i proiettili sull'interna superficie dell'arma. Perciò la composizione della lega a tal uopo impiegata risulta da rame 90,09, stagno 9,91, o poco se ne allontana (1).

Più ricco di rame, e perciò meno duro, più facile a lavorarsi al bilanciere anche all'ordinaria temperatura è il bronzo delle medaglie, la cui composizione poco si allontana dalla seguente: rame da 94 a 96, e stagno da 6 a 4 (2). La lega suddetta è tuttavia già assai dura quando contiene 6 % di stagno. Più malleabile e più facile a coniarsi è la lega che contiene da 1 a 4 o poco più % di stagno. Essa è appunto la lega delle monete e medaglie di bronzo (3).

Le leghe comprese tra i limiti seguenti

Rame 85 e Stagno 15
Rame 75 e Stagno 25

sono tutte dure, fragili, difficili a lavorarsi alla lima; ma in iscambio esse posseggono una grande elasticità, e con essa una rimarchevole sonorità, e perciò si appropriano alla confezione delle campane, dei *tan-tan* (4), o dei *piatti turchi* (5). La lega che si destina a fabbricar

(1) Per i pezzi di piccol calibro si usa in Francia una lega di rame 92,60, stagno 7,40.

(2) Spesso sono le medaglie e monete di bronzo fatte con una lega ternaria di rame, stagno e zinco, ricca però sempre di rame.

(3) Tali erano le monete di bronzo coniate sotto la repubblica Francese; esse contenevano 94 o 95 di rame, 3 o 4 di stagno, con poco piombo.

(4) Detti *gong-gongs* dai Cinesi.

(5) Diamo qui la composizione di alcune leghe sonore che si adoprano nella confezione delle campane ecc.

Lega delle campane francesi	Rame 78	Stagno 22
Lega dei tan-tan e dei piatti turchi	Rame 80	Stagno 20

campane oscilla tra rame 79, stagno 21; e rame 77, stagno 23. Questa lega è bianca volgente al giallognolo; ha grana fina, e frattura compatta, è dura e fragile, facile a struggersi, e fluida assai quando è strutta, il che rende facile l'ottenere sui getti impronte in rilievo d'iscrizioni e d'immagini, siccome si usa dai fonditori di campane. Quando si eccede la proporzione sovrammenzionata di stagno, si ottiene una lega assai troppo fragile, e facile a rompersi sotto il cozzo del battaglio.

Tra le leghe di rame e stagno dobbiamo annoverare quella colla quale si fanno gli specchi dei telescopii: in questa si pregia la bianchezza, la quale si rende maggiore per la pulitura, che dà alla lega la proprietà di riflettere nitide le immagini dei corpi che si osservano. Essa si compone di rame 66, stagno 33 incirca, ha tessitura grigia-bianca: quando è pulita ha bianchezza tra quella del ferro e quella dell'argento. È fragile assai, difficile a limarsi; resiste al bulino ed alla lima.

Dobbiamo qui far menzione di un fatto che si presenta spesso nel lavorare le leghe contenenti molto rame e poco stagno, quali sono i bronzi dei cannoni. Queste infatti durante il raffreddamento facilmente si separano in due leghe, delle quali una ricca di rame e povera di stagno, l'altra per l'incontro più ricca di stagno che la lega primitiva. La prima è meno, la seconda è più fusibile; questa forma nella massa dei cannoni di grosso calibro macchie bianche, le quali appaiono specialmente quando i prezzi si lavorano al tornio e si traforano al trapano. Le analisi di questa lega vi svelarono una proporzione di stagno ascendente a 19—21, ed anche 23,69 $^0/_0$. Spesso i cannoni di grosse dimensioni riescono inservibili a motivo della presenza delle macchie accennate nelle pareti dell'anima.

Se una massa di bronzo così macchiata si scalda a temperatura conveniente, se ne può separare la lega più ricca di stagno, la quale si liquefà la prima, lasciando come residuo la parte del bronzo più ricca di rame.

Le leghe di rame e stagno contenenti fino a 20 $^0/_0$ di stagno, hanno la proprietà di farsi malleabili quando scaldate ad elevata temperatura si raffreddano subitamente, e per l'incontro d'indurirsi quando si abbandonano a lento raffreddamento. Esse pertanto sono capaci di una *tempra* come l'acciaio, ma la ricevono appunto per una via opposta a quella con cui si tempra l'acciaio. Una lastra di bronzo che

dopo il gitto siasi raffreddata lentamente riuscirebbe poco malleabile, incapace di lavorarsi al martello, e per l'incontro si potrà foggiare a capriccio, stendersi ed allargarsi sull'incudine con colpi di martello, se scaldata a calore rosso s'immerge prontamente nell'acqua fredda. Lavorata e foggiata dall'artefice, quella medesima lastra riprenderà la primitiva durezza quando scaldata a rosso si lasci raffreddare colla massima lentezza possibile. Egli è con un procedimento di questa natura che i Cinesi preparano i *tan-tan* ed i *piatti turchi* che si usano sulle nostre scene e nelle bande militari; e con questo stesso procedimento si fabbricano ora in Europa i summenzionati strumenti ad imitazione di quelli troppo costosi che provengono dalla Cina. Il bronzo delle medaglie si sottopone pure a rapido raffreddamento perchè prenda facilmente l'impronta sotto la pressione del bilanciere (1).

I bronzi contenenti da 80 a 90 di rame (10 a 20 di stagno), si adoprano pure nelle arti meccaniche, nella costruzione delle macchine. Per durezza e resistenza ai fregamenti pregiasi grandemente il bronzo composto di 88 di rame e 12 di stagno. Quando si vuole una lega dura, resistente ai fregamenti, e che si lavori bene alla lima, gioverà scegliere la lega di 85 di rame e 15 di stagno.

Il bronzo, pel lungo contatto coll'aria e coll'acqua, si copre di patina verdiccia, che gli dà l'aspetto del bronzo antico. Gli artefici fonditori di statue e d'ornamenti in bronzo usano con preparazioni opportune d'imitare in breve tempo ciò che la natura opera col lungo seguirsi degli anni, per dare alle opere loro l'aspetto della vetustà. Si adoprano a tal uopo parecchi sali sciolti nell'acqua o nell'aceto, talvolta anche il nitrato di rame; le soluzioni si applicano col pennello e si lasciano in contatto col bronzo finchè apparisca un bel colore verde: gli oggetti così preparati si fregano con una pelle, e se è d'uopo si ripete l'applicazione della soluzione salina, sinchè appaia una sufficiente tinta verde attraverso a cui si mostri il colore rosso

(1) Gli antichi popoli si servirono di bronzo in luogo di ferro per confezionare armi. Probabilmente essi loro davano la necessaria durezza col mezzo della tempra. Nei bronzi antichi si rinvennero oltre al rame ed allo stagno altri metalli, quali sono lo zinco, l'argento, il ferro, il piombo, la presenza dei quali deve attribuirsi in parte all'imperizia degli antichi nel separare i metalli gli uni dagli altri.

del bronzo. Varie prescrizioni si seguono per produrre sul bronzo la *patina antica*, delle quali accenniamo le principali.

1° Si discioglie rame entro acido nitrico allungato; alla soluzione si aggiunge alquanto sale ammoniaco, e quindi acqua fino a che la reazione del liquido sul bronzo sia quale conviene. 2° Si sciolgono in 12 parti d'acqua bollente 1 parte di sale ammoniaco, 6 parti di sale marino, 3 parti di tartaro greggio, e si aggiungono 8 parti di soluzione di nitrato di rame della densità 1,460. 3° Si sciolgono 4 parti di sale ammoniaco, 1 parte di biossalato di potassa in 448 parti di aceto: il liquido si applica col pennello sull'oggetto di bronzo, che quindi si scalda leggermente. Questi liquidi hanno tutti la proprietà di salificare una parte del rame del bronzo, il quale trovandosi quindi in contatto dell'aria assorbe ancora ossigeno ed acido carbonico, onde la patina risulta composta di sali basici di rame (1).

Per abbronzare le medaglie si fa una pasta omogenea di 500 gr. di acetato basico di rame, 475 gr. di sale ammoniaco e 2 decilitri d'aceto forte. Si fa bollire per 20 minuti questo miscuglio con 8 o 10 litri d'acqua in una cassula di rame, poi si decanta il liquido chiaro. Questo, introdotto in cassula di rame, si porta alla bollizione, e vi s'introducono le medaglie, coll'avvertenza che esse non si tocchino; la bollitura si continua per un quarto d'ora incirca, poi si estraggono le medaglie. L'operazione descritta ha per effetto la produzione di uno strato di sottossido di rame alla superficie delle medaglie, il quale, se ha la spessezza conveniente, basta a coprire il rame, e vi aderisce senza che il fregamento ve lo possa staccare. I Cinesi abbronzano il rame polverizzando insieme 2 parti d'acetato basico di rame, 2 parti di cinabro, 5 parti di sale ammoniaco, 5 parti di allume e 2 parti di *becco e fegato d'oca*: con tutto ciò, e coll'addizione di aceto, formano una pasta che essi stendono sul rame dapprima avvivato, e che scaldano sovr'esso finchè apparisca la tinta voluta; ripetendo all'uopo quest' operazione.

§. 953. *Rame* e *piombo*. — Questi due metalli non possono unirsi in lega omogenea che con molta difficoltà, ed allorquando o l'uno o

(1) Per imitare sul rame il verde antico si applica sovr'esso col pennello un liquido preparato con 1/2 litro d'aceto, gr. 7,6 di sale ammoniaco, gr. 7,6 di sale marino e gr. 12,2 d'ammoniaca liquida.

l'altro grandemente predomina. Si può ottenere omogeneità di lega portando il miscuglio dei due metalli a compiuta fusione, a calore rosso-vivo, e colandolo tosto nell'acqua fredda. Se dopo la fusione si cola la lega in uno stampo in cui il raffreddamento proceda lentamente, se ne separano due leghe distinte, una più pesante ricca di piombo, l'altra più leggera contenente la maggior parte del rame.

Le leghe di rame e piombo nelle quali predomina il primo dei due metalli prendono facilmente struttura lamellare; nella loro frattura si distinguono chiaramente due colori, il rossiccio della lega più ricca di rame ed il bianco della lega più abbondante di piombo. A partire dalla lega di parti eguali di piombo e rame, e procedendo verso quelle nelle quali predomina il piombo, s'incontrano leghe nelle quali sottentra la frattura granosa alla lamellare.

Una piccola proporzione di piombo rende il rame più molle sotto il martello. Una piccola proporzione di rame rende il piombo più facile a rompersi e meno malleabile (1).

Le leghe di rame e piombo trattate a caldo con acido solforico cedono a questo il rame prima che il piombo ne venga intaccato. Sospendendo l'azione dell'acido a tempo opportuno si possono in certo modo separare i due metalli, dei quali il piombo rimane come residuo.

§. **954**. *Rame, zinco* e *niccolo*. — È questa la lega ternaria di cui dobbiamo l'invenzione ai Cinesi. Essa conserva ancora il nome cinese di *pack-fong* (rame bianco), tuttochè le si diano altresì altri nomi, quelli cioè di *argentano*, di *argento nuovo*, di *Maillechort* o *Melchior*. Nel *pack-fong* cinese trovò Engstrom unicamente rame, zinco e niccolo. Fyfe vi trovò pure ferro (2). Ora sono circa 100 anni

(1) Secondo Karsten piccole quantità di piombo nocciono grandemente alle qualità del rame, rendendolo incapace d'essere lavorato tanto a caldo quanto a freddo. Basta a produrre questo effetto l'addizione di 1 di piombo a 99 di rame.

(2) Analisi del *pack-fong* dei Cinesi:

	Engstrom	*Fyfe*
Rame.	40,625	40,4
Niccolo	15,625	31,6
Zinco.	43,750	25,4
Ferro.	»	2,6
	100,000	100,0

si cominciò a fabbricare in Suhla una lega detta *rame bianco* (*Weisskupfer*), la quale si adoperava a fare ornamenti d'armi da fuoco, speroni ecc. Essa si preparava aggiungendo zinco alla lega di rame e niccolo. Questa lega avea la densità =8,684, era bianca come l'argento e riceveva una bella pulitura.

Più tardi si fabbricò a Schneeberg, da Geitner, una lega che si chiamò *argentano*, *argento nuovo* (*neusilber*), *Maillechort* o *Melchior*, e si componeva di rame 55,55, niccolo 5,55, zinco 38,90. Questa avea bianchezza argentina, era sonora, simile in tutto al rame bianco, ma alquanto più fragile. Una lega di rame 53,4, zinco 29,1, niccolo 17,5, ha bianchezza simile a quella dell'argento, al titolo di 800 millesimi, ma è più dura, molto tenace, malleabile, ed ha densità =8,556. Questa lega può lavorarsi al martello, purchè sia ricotta a calore rosso di ciliegia.

La lega di cui discorriamo prese una grande importanza come prodotto industriale dacchè si riconobbe che essa si appropria convenientemente a molti usi tanto nelle arti quanto nell'economia domestica, sostituendosi con molto vantaggio, specialmente per modicità di prezzo, alle leghe d'argento e rame. Quindi la sua fabbricazione prese grande sviluppo specialmente in Germania ed in Inghilterra. La composizione di questa lega non è sempre la stessa, e varia secondo gli usi ai quali si destina. Diamo qui un cenno sulle proporzioni che si adoprano nella fabbricazione inglese a Birmingham (1).

6 leghe si fabbricano in Inghilterra:

1° L'*argentano ordinario* è composto di

Rame	59,26
Niccolo	14,81
Zinco	25,93
	100,00

è la lega della qualità meno pregevole: essa ha una tinta giallognola e si destina specialmente al lavoro della trafila.

(1) Queste nozioni sono estratte da una memoria del sig. Iaehkel, inserta nel *Technologiste*, tom. VI, anno 1845.

2° L'*argentano bianco* si compone di:

Rame	55,17
Niccolo	20,69
Zinco	24,14
	100,00

è simile, quanto al colore, alla lega d'argento e rame contenente $^{750}/_{1000}$ d'argento. Si presta benissimo ad ogni sorta di lavori.

3° L'*electrum* è composto di

Rame	51,61
Niccolo	25,80
Zinco	22,59
	100,00

questa lega è la più bella tra le sue congeneri, per la sua tinta leggermente azzurra, simile a quella dell'argento il più forbito. Essa si conserva all'aria senza alterarsi.

4° Una lega di

Rame	45,71
Niccolo	34,28
Zinco	20,01
	100,00

è la composizione più ricca di niccolo che si possa ancora lavorare a freddo; è meno fusibile delle precedenti, colle quali ha comune l'aspetto argentino.

5° Una lega che prende il nome di *toutenague* composta di

Rame	45,71
Niccolo	17,14
Zinco	37,15
	100,00

e identica al *pack-fong* comune proveniente dalla Cina: è molto dura; difficile a lavorarsi al tornio; ma ottima per gli oggetti di gitto.

6° *Saldatura per l'argentano*, è composta di

Argentano n° 1. . .	55,55
Zinco	44,45
	100,00

È più fusibile delle leghe precedenti: è difficile a rompersi: la sua frattura è smorta (*mate*) ed ha tessitura alquanto fibrosa.

Queste leghe si fanno tutte fondendo dapprima lo zinco colla metà del suo peso di rame, e colando la lega in lastre sottili: fondendo separatamente il rimanente rame diviso in piccole masse con tutto il niccolo; portato a fusione questo miscuglio gli si aggiunge a piccole porzioni la lega di rame e zinco, agitando il miscuglio con asta di ferro perchè riesca uniforme. La lega di rame e niccolo deve sempre tenersi coperta d'uno strato di litantrace in polvere per evitare la sua ossidazione.

Il *pack-fong* si pregia per la sua bianchezza, per lo splendore e la tinta argentina che esso acquista per mezzo della pulitura. Esso resiste assai bene all'azione degli acidi deboli in presenza dell'aria. Così una lega di 50 di rame, 31,25 di zinco e 18,75 di niccolo, trattato con acido acetico non perdette del suo peso che quanto ne perde in simili circostanze l'argento a 800 millesimi incirca. Essa non si ossida sensibilmente in contatto dell'olio, del burro, delle sostanze grasse alimentari ecc.

§. **975.** *Rame, stagno* e *zinco*. — Queste leghe ternarie sono tanto più nervose, malleabili, facili a limarsi ed a lavorarsi al tornio, e volgenti al colore rosso-giallo, quanto più in esse predomina il rame. A misura che in esse si diminuisce la proporzione di questo metallo, e discende verso i $^2/_3$ del peso totale della massa, e predominano lo zinco e lo stagno, esse si rendono secche, dure, fragili.

È già grandemente dura e fragile, una lega contenente la metà del suo peso di rame.

Le leghe nelle quali la quantità di rame non è minore dei $^2/_3$ della massa totale, sono assai buone per gli oggetti di gitto.

Le leghe destinate al gitto delle statue e d'oggetti d'ornamento, debbono essere capaci di farsi compiutamente liquide perchè ritraggano fedelmente i particolari minuti delle forme, e debbono inoltre prestarsi al lavoro della lima e del cesello. Per quest'oggetto si rac-

comandano le seguenti proporzioni:

	Rame	Zinco	Stagno
1°	84	11	5
2°	83	12	5
3°	81	15	4
4°	78	18	4
5°	73	23	4
6°	70	27	3
7°	65	32	3

Le due prime sono di colore giallo-rosso, le tre seguenti hanno colore giallo-ranciato, le due ultime giallo-chiaro.

Alcune leghe resistono assai bene al fregamento e possono perciò adoperarsi con vantaggio nella meccanica. Tale sarebbe la lega di rame 57, stagno 28, zinco 15; ha colore bianco leggermente giallo; è dura, non malleabile, si lavora alla lima; il suo prezzo è assai minore di quello del bronzo (1).

Nel novero delle leghe ternarie di rame, stagno e zinco, debbonsi annoverare parecchie specie di bronzi contenenti alquanto zinco, e ottoni contenenti poco stagno.

§. **956**. *Rame, stagno, zinco* e *piombo*. — Queste leghe quaternarie possono variarsi all'infinito. Le ricerche del sig. Guettier hanno dimostrato, che le leghe binarie di rame e stagno, e rame e zinco, che per la proporzione dei loro componenti riescono fragili, si fanno più tenaci quando loro si aggiunge alquanto piombo. Egualmente le leghe rame e stagno, e rame e zinco ricche di rame, e perciò malleabili, tenaci, e duttili, si rendono migliori esse pure per l'addizione di poco piombo. Perciò l'addizione di poco piombo (0,50 $^0/_0$) dà alle léghe suddette la proprietà di prestarsi ottimamente al martellamento, alla trafila ecc. Ottima per tale oggetto è la lega di rame 67, zinco 33, piombo 0,50, stagno 0,50.

È un fatto degno d'attenzione che il piombo si unisce male al rame solo ed allo zinco solo, e per l'incontro dà leghe omogenee quando prende parte nelle leghe quaternarie delle quali discorriamo.

L'addizione del piombo nei bronzi statuarii ne migliora la qualità.

(1) V. Guettier, *Technologiste*, loc. cit.

I Romani adoperavano per gittare statue un bronzo composto di rame 99, stagno 6, piombo 6.

I fratelli Keller, rinomati fonditori del secolo XVII, adoperarono nel gittare una statua di Luigi XIV una lega composta di

Rame	91,40
Zinco	5,53
Stagno	1,70
Piombo	1,37
	100,00

Una statua equestre di Luigi XV, fusa da Gor, si trovò composta di

Rame	82,45
Zinco	10,30
Stagno	4,10
Piombo	3,15
	100,00

La statua di Enrico IV a Parigi è composta di

Rame	89,62
Zinco	4,20
Stagno	5,70
Piombo	0,48
	100,00

Alla lega quaternaria, di cui abbiamo parlato finora, debbesi riferire quella delle campane d'Inghilterra, la quale risulta da

Rame	80,00
Stagno	10,01
Zinco	5,06
Piombo	4,03 (1)
	100,00

(1) Per gli oggetti di gitto in bronzo, destinati ad essere indorati, loda Darcet le

Nella composizione di queste leghe quaternarie che si destinano a gitti delicati, e di fino lavoro, la proporzione del piombo non deve eccedere il 3 $^0/_0$; al di là di questo limite la lega riesce meno fluida, ed inetta a ritrarre i particolari più minuti della forma.

§. **957.** — Come appendice a quanto dicemmo intorno alle leghe ramifere nei paragrafi precedenti, diamo qui i risultamenti delle analisi di alcuni bronzi impiegati nella costruzione delle locomotive.

1° Metallo dei cuscinetti da sale di una locomotiva inglese, dei quali si riconobbe ottimo il servizio, e la lunga durata, e per esperienza di molti anni:

Rame	73,61
Stagno	9,45
Piombo	7,05
Zinco	9,00
Ferro	0,42

2° Lega pei cuscinetti della leva che determina il movimento dei tiratoi di una locomotiva Belga:

leghe seguenti:

Rame	63,70	82,00	64,45	70,90	72,45
Zinco	33,15	18,00	32,44	24,05	22,75
Stagno	2,30	5,00	0,25	2,00	1,87
Piombo.	0,25	1,50	2,86	3,05	2,95
Densità.	8,595	8,215	8,542	8,392	8,275

Esse hanno tutte un colore che si presta bene all'indoratura; si fanno perfettamente fluide per la fusione, e si possono lavorare con facilità: ricevono bene l'indoratura a mercurio, senza esigere troppa quantità di amalgama per riuscire a buona indoratura.

Pei candelabri ed altri oggetti delicati di gitto si commendarono dal Darcet le seguenti leghe:

Rame	78,47	78,83
Zinco	17,23	17,31
Stagno	2,87	0,96
Piombo	1,43	2,88

Per far la lega si comincia dal fondere insieme lo zinco, lo stagno ed il piombo; essi poi si aggiungono al rame quando questo è in piena fusione.

La colonna della piazza di Vendôme in Parigi, si compone di rame 89,16, stagno 10,24, zinco 0,498, piombo 0,102.

Rame	85,25
Stagno	12,75
Zinco	2,03

3° Lega da cuscinetti per le sale delle locomotive fabbricate nell'officina di Seraing:

Rame	86,03
Stagno	13,97

4° Lega per cuscinetti di una sala motrice di una locomotiva Belga:

Rame	89,03
Stagno	2,44
Zinco	7,82
Ferro	0,79

5° Lega di un regolatore di una locomotiva Belga:

Rame	86,82
Stagno	12,58
Ferro	tracce

6° Lega per una scatola stoppata per cui passano le aste degli stantuffi di una locomotiva Belga:

Rame	90,24
Stagno	3,57
Zinco e poco ferro . .	6,38

7° Lega per gli stantuffi di una locomotiva di Seraing:

Rame	89,04
Stagno	2,40
Zinco	9,02

ANTIMONIO. Sb (1) =806,5 (2).

§. 958. — Questo metallo è nel novero di quelli che furono scoperti dagli alchimisti. Basilio Valentino il trovò nel XVI secolo, e lo estrasse dal solfuro d'antimonio.

S'incontra questo metallo talvolta nativo, ma per lo più combinato col solfo, coll'arsenico, e compagno al rame, all'argento, al ferro, al niccolo, al cobalto, allo zinco.

Il minerale antimonifero che più abbonda, e da cui esso si estrae pei bisogni dell'industria, è il solfuro di cui diremo tra poco. Dei metodi d'estrazione dell'antimonio metallico terremo discorso in altra occasione.

§. 959. — L'*antimonio*, detto pure *regolo d'antimonio*, ha colore bianco simile a quello dello stagno, ha splendore metallico, struttura lamellare raggiata: la quale si manifesta specialmente nei grossi pani che si trovano in commercio, la cui superficie mostra un intreccio di linee prominenti, rappresentanti la forma di una foglia di felce; ha densità =6,702, si fonde a temperatura +430°; a temperatura corrispondente al calore rosso si volatilizza. La sua forma cristallina è quella di un ottaedro. È fragile, e facilmente si riduce in polvere.

L'antimonio è inalterabile dall'aria e dall'acqua alla temperatura ordinaria. Scaldato a fusione e lambito dall'aria atmosferica o dall'ossigeno puro, esso si ossida prontamente, e si converte in protossido, od in ossido di grado superiore. Ciò avviene quando si scalda alquanto antimonio alla fiamma interna del cannello sul carbone e quindi si fa cadere il globetto metallico su d'un foglio di carta. Il metallo arde dividendosi in gocciole, e spandendo un fumo bianco (fiori d'antimonio).

L'antimonio decompone con molta difficoltà il vapore acquoso al calore rosso, ossidandosi e generando idrogeno.

L'acido nitrico allungato con acqua lo discioglie (come lo stagno) producendo contemporaneamente nitrato d'ammoniaca: l'acido nitrico concentrato lo ossida senza discioglierlo: gli altri acidi non lo intaccano se allungati con acqua. L'acido solforico concentrato lo ossida

(1) Da *Stibium*, nome latino di questo metallo.
(2) Secondo Berzelius 806,45.

a caldo con produzione d'acido solforoso, e di solfato d'antimonio. Il miglior discioglicnte dell'antimonio è l'acqua regia, la quale lo converte in cloruro.

I sali d'antimonio sono decomposti allorchè in essi s'immerge una lastra di stagno. Questo modo di decomposizione fornisce al chimico il mezzo con cui procurarsi antimonio puro in polvere sottilissima. L'antimonio così preparato ha grande tendenza all'ossidazione: talvolta attrae ossigeno spontaneamente dall'aria e si converte in ossido d'antimonio con fenomeni di combustione. Precipitano pure l'antimonio dalle sue soluzioni, lo zinco, il ferro, il cobalto, il cadmio.

L'antimonio non ha di per sè applicazioni nell'industria; esso è uno dei componenti di alcune leghe metalliche, e serve alla preparazione di alcuni composti che ricevono utile impiego nelle arti.

ANTIMONIO ED OSSIGENO.

§. **960**. — Si conoscono 4 gradi di ossidazione dell'antimonio:

1° il sottossido . . . . : Sb^3O^2
2° il protossido . . . . Sb^2O^3
3° l'acido antimonico. . . . . . . Sb^2O^5
4° l'antimoniato di protossido. . . . $Sb^2O^3,Sb^2O^5{=}Sb^4O^8$.

SOTTOSSIDO D'ANTIMONIO. $Sb^3O^2{=}2619,5$.

§. **961**. — Si forma quest'ossido alla superficie dell'antimonio metallico esposto per lungo tempo all'aria umida. Si può ottenere puro decomponendo colla pila il tartrato doppio di potassa e d'antimonio (tartaro emetico).

È una polvere nera, la quale, scaldata, si risolve in un miscuglio d'antimonio metallico e di protossido. Trattata con un acido cloridrico si converte in protocloruro ed in antimonio metallico.

Protossido d'antimonio. Sb^2O^3=1913.

§. **962.** — L'antimonio metallico fuso e fortemente scaldato in contatto dell'aria vi si accende, arde con luce bianca-azzurrognola, e si converte in una materia bianca, la quale si depone sui corpi freddi circostanti sotto forma di polvere cristallina. A questo si diede il nome di *fiori d'antimonio*, o *fiori argentini d'antimonio*.

Ordinariamente si prepara quest'ossido ponendo antimonio metallico in un crogiuolo, su cui se ne capovolge un altro, nel cui fondo siasi praticato un foro. Scaldato il crogiuolo inferiore al rosso-ciliegia l'antimonio si volatilizza, ed allo stato di vapore arde nel crogiuolo capovolto, e quivi si depone in piccoli cristalli bianchi.

L'antimonio metallico scaldato a calore rosso decompone il vapore acquoso e si converte in protossido.

Egualmente si converte in protossido l'antimonio metallico quando si tratta con acido nitrico concentrato e bollente (Il prodotto è misto con antimoniato di protossido).

Trovasi in natura il protossido d'antimonio nel minerale che si designa coi nomi di *Excitele* (1), od *antimonio ossidato*, o *calce d'antimonio*, o *fiori d'antimonio* (*antimonblüthe* dei Tedeschi) ecc. Sostanza bianca, spesso perlata, che ha densità =5,56, fusibile al cannello, volatile, facile a ridursi sul carbone, e che colora la fiamma del cannello in verde. Si trova ora in lamelle rettangolari, ora in cristallini acicolari.

Si compone il protossido d'antimonio da

Antimonio	84,32
Ossigeno	15,68
	100,00

Da questa composizione si deduce che in quest'ossido 100 d'ossigeno si trovano in combinazione con 537,75 d'antimonio, la qual quantità dovrebb'essere l'equivalente di questo metallo. Tuttavia come pel bismuto, così per questo metallo, considerazioni speciali tratte dal modo di comportarsi dell'antimonio nelle sue reazioni, e

(1) Nome che significa *vaporizzabile*.

dall'analogia di forma e di reazioni dei suoi composti, con le forme e le reazioni di altri metalli a lui congeneri e delle loro combinazioni, persuasero i chimici a considerare il protossido d'antimonio come formato da 2 eq. di radicale e 3 eq. d'ossigeno. L'equivalente perciò dell'antimonio si troverà moltiplicando il numero 537,75 per 3, e dividendo il prodotto per 2, onde si deduce il numero 806,5.

La formola adunque del protossido d'antimonio sarà Sb^2O^3=1913.

§. **963**. — È l'ossido d'antimonio una polvere bianca, insipida, che, ingerita, produce il vomito. Si fonde al calore rosso, e si volatilizza sublimandosi sui corpi freddi circostanti, e prendendovi struttura cristallina. È pochissimo solubile nell'acqua. Scaldato in vaso chiuso si sublima senza alterazione. All'aria, e sotto l'azione del calore, si soprossida e si cangia in parte in acido antimonico, il quale si combina con protossido non alterato, generando l'antimoniato di antimonio. È solubile negli acidi e con essi genera sali, i quali hanno tutti un sapore metallico, e promuovono potentemente il vomito. I sali suoi si decompongono allorquando si disciolgono in molta acqua, e si risolvono generalmente in un sale acido solubile, ed in un sale basico insolubile; l'addizione d'acido tartarico all'acqua impedisce questa decomposizione. Scaldato con alcali caustici quest'ossido si converte in acido antimonico, che genera antimoniati.

È il protossido d'antimonio assai facile a ridursi in antimonio metallico, la riduzione si opera a temperatura non molto elevata sia col carbone, sia con l'idrogeno, sia col cianuro di potassio, il quale isolando il metallo si cangia in cianato di potassa.

Quando si versa soluzione di protocloruro d'antimonio in una soluzione di carbonato di soda, avvertendo che una parte di questo sale non venga decomposta, si conseguisce un ossido d'antimonio idratato, la cui composizione si esprime dalla formola Sb^2O^3,HO.

Quando entro una soluzione di un sale d'antimonio si versa una soluzione di potassa caustica, le prime porzioni di questo reagente vi determinano la formazione di un precipitato voluminoso, il quale si dilegua se grandemente si ecceda nella proporzione della potassa. Può infatti il protossido d'antimonio comportarsi come un acido debole colle basi energiche. Onde gli si potrebbe dare il nome di *acido antimonioso:* i suoi composti si dovrebbero chiamare *antimoniti*.

Acido antimonico. Sb^2O^5=2113.

§. **964**. — Si conseguisce acido antimonico: 1° trattando antimonio metallico con acqua regia, la quale contenga un'eccedenza d'acido nitrico; 2° versando soluzione di percloruro d'antimonio (Sb^2Cl^5) entro acqua; 3° finalmente, decomponendo l'antimoniato di potassa con acido solforico.

Ottenuto coi due ultimi procedimenti è l'acido antimonico allo stato d'idrato.

Esso ha la formola $Sb^2O^5,4HO$.

L'acido antimonico anidro si compone di

Antimonio	76,34
Ossigeno	23,66
	100,00

onde la sua formola Sb^2O^5, rappresentante un composto di 2 eq. di antimonio e 5 eq. d'ossigeno.

L'acido antimonico idratato è leggermente solubile nell'acqua; la presenza di un acido energico, quali sono l'acido nitrico, il cloridrico, lo rende insolubile. Sottoposto all'azione del calore perde ossigeno, e si converte in antimoniato di protossido (altra volta chiamato *acido antimonioso*).

L'acido antimonico è capace di combinarsi colle basi, simile in ciò all'acido stannico. Ne risultano sali che si chiamano *antimoniati* (1).

(1) Le ricerche di Fremy hanno dimostrato che l'acido antimonico è capace di due modificazioni, le quali si distinguono per la diversa loro capacità di saturazione verso le basi. Di queste due modificazioni una venne detta acido antimonico, l'altra acido metantimonico. Ambedue hanno la formola Sb^2O^5, e perciò la medesima composizione centesimale. Ma questa medesima quantità d'acido satura nei sali neutri 1 solo eq. di base negli antimoniati, e 2 nei metantimoniati. Questa differenza si mostra ancora nei sali acidi. I biantimoniati contengono una quantità di base doppia di quella dei bimetantimoniati.

	Antimoniati	*Metantimoniati*
Neutri	MO, Sb^2O^5	$(MO)^2,Sb^2O^5$
Acidi	$MO,(Sb^2O^5)^2$	MO, Sb^2O^5

Basterà aver fatto cenno di questo particolare della storia dell'acido antimonico: più estese notizie su questo argomento sarebbero per noi inopportune.

ANTIMONIATO DI POTASSA (1). $KO,Sb^2O^5,7HO=3489,5$.

§. **965.** — Questo sale, chiamato anche *antimoniato di potassa granoso,* merita speciale menzione siccome uno dei reagenti dei quali si vale con miglior esito il chimico allorchè vuol riconoscere la presenza della soda nelle soluzioni saline. Diamo qui pertanto alcuni particolari sulla sua preparazione.

In un crogiuolo di terra si scaldano a fusione 4 parti di nitro puro ed 1 parte d'antimonio metallico ridotto in polvere. Ha luogo una viva reazione per la quale il nitrato di potassa si decompone, cede ossigeno all'antimonio e lo converte in acido antimonico. Si sviluppano contemporaneamente vapori nitrosi. L'acido antimonico si combina colla potassa.

La massa che si ottiene cessata la reazione è in gran parte costituita d'antimoniato di potassa, misto con poco nitrito e poco nitrato non decomposto. È d'uopo ridurla in polvere e lavarla con acqua tiepida. Così purificato l'antimoniato di potassa lo si fa bollire con acqua finchè sia quasi compiutamente sciolto, la soluzione filtrata si evapora in una cassola d'argento o di platino, fino a consistenza sciropposa densa. A questo punto le si aggiungono alcuni frammenti di potassa caustica, e si continua l'evaporazione finchè, presa una goccia della soluzione densa, e lasciata cadere su d'una lastra di vetro, si scorge che vi si formano cristalli. Allora si toglie dal fuoco la cassola, e si lascia raffreddare; si forma in seno alla massa un abbondante sedimento di cristalli granosi. Questi si separano dal liquido in cui si trovano immersi, e compressi tra fogli di carta sciugante, s'introducono in recipiente chiuso in cui si serbano all'uopo (2).

Dicemmo che questo reagente serve a svelare la presenza della soda. Per impiegarlo si prendono 5 o 6 gr. del sale granoso superiormente descritto, si pongono in un bicchiere, e vi si versano sopra da 10 a 15 gr. d'acqua fredda per disciogliere l'eccesso di potassa che vi si può contenere. Si ottiene un sedimento il quale si lava a tre o quattro riprese per decantazione. Queste lavature debbono farsi

(1) È questo sale ora chiamato *bimetantimoniato di potassa.*

(2) Questi cristalli sono un misto di metantimoniato neutro di potassa $(KO)^2,Sb^2O^5$, e di bimetantimoniato di potassa KO,Sb^2O^5.

rapidamente. Tolta la potassa eccedente, si aggiunge nuova acqua e questa si filtra; il liquido ottenuto è il reagente da adoperarsi. Questo, versato in una soluzione di un sale di soda, vi genera tosto un precipitato granoso di antimoniato di soda NaO,Sb^2O^5 (1). Il precipitato talvolta non si produce istantaneamente, ma dopo qualche tempo, il che dipende o dall'essere il sale di soda misto con un sale di potassa, o dall'essere rimasta nel reagente alquanta potassa in eccedenza.

L'antimoniato di soda così precipitato è appena solubile nell'acqua fredda. Perciò 1 parte di soda in 300 parti d'acqua si svela dal reagente di cui abbiamo finora parlato. Scaldato, l'antimoniato di soda diventa affatto insolubile.

Antimoniato di protossido d'Antimonio.

$Sb^2O^3,Sb^2O^5=Sb^4O^8=4026.$

§. **966.** — Quest'ossido d'antimonio, che fu detto *acido antimonioso* (2), si produce in più modi.

1° Quando si tratta antimonio in polvere con un'eccedenza d'acido nitrico a caldo.

2° Sottomettendo l'acido antimonico alla calcinazione finchè più non fornisca ossigeno; $2(Sb^2O^5)=Sb^4O^8+2O$.

3° Sottomettendo a calcinazione prolungata in contatto coll'aria il protossido d'antimonio; $2Sb^2O^3+2O=Sb^4O^8$.

È quest'ossido una polvere bianca, infusibile, fissa, che più non si decompone pel calore; è leggermente solubile nell'acqua bollente, che lo depone col raffreddamento.

La composizione di questo corpo risulta in 100 parti da

Antimonio	80,13
Ossigeno	19,87
	100,00

Dal che si deduce che in esso l'antimonio e l'ossigeno stanno tra

(1) È il bimetantimoniato di soda.

(2) All'acido antimonioso si diede la formola Sb^2O^4.

loro come 1 eq. del primo e 2 del secondo. La sua formola potrebbe pertanto essere SbO^2. Se non che il seguente fatto persuade doversi quadruplicare questa formola, e trasformare perciò in Sb^4O^8. Infatti se quest'ossido si fa bollire con bitartrato di potassa, se ne toglie protossido d'antimonio (Sb^2O^3), e si ottiene come residuo d'acido antimonico (Sb^2O^5) insolubile nel bitartrato. Questo fatto svela pertanto che l'ossido d'antimonio di cui è questione, contiene gli elementi di 1 eq. di protossido d'antimonio, e di 1 eq. d'acido antimonico. La formola Sb^4O^8 si scinde naturalmente in $Sb^2O^3+Sb^2O^5$.

Egli è sotto forma d'antimoniato d'antimonio che il chimico determina talvolta l'antimonio nelle analisi delle leghe antimonifere (1), trattandole con acido nitrico, separando colla filtrazione l'ossido di antimonio ottenuto, e calcinandolo, quindi pesandolo: 100 di questo ossido rappresentano 80,13 d'antimonio metallico.

Acido antimonico ed Ossidi di zinco e di piombo.

§. **967**. — Dobbiamo qui far menzione speciale di due antimoniati metallici i quali hanno applicazione nella pittura ad olio, nella pittura sopra la porcellana e sopra le terraglie. Essi sono gli *antimoniati di zinco e di piombo*.

Si possono ottenere ambidue per doppia decomposizione versando soluzione di un antimoniato alcalino entro soluzioni di sali di zinco o di piombo. Ambidue i sali si precipitano insolubili. Ambidue bianchi al momento della loro precipitazione, ed allo stato d'idrato, si tingono in giallo per la calcinazione.

I due predetti antimoniati, ma specialmente quello di piombo, sono la base di quel colore minerale a cui si dà il nome di *giallo di Napoli* o *giallolino*. Le prescrizioni per la preparazione di questo colore, e le proporzioni degli ingredienti, variano secondo la tinta più o meno intensa che si vuol conseguire.

1° Si calcinano piombo ed antimonio in proporzioni convenienti, vuoi separatamente, vuoi prima uniti in lega. Gli ossidi si mescolano con bitartrato di potassa, sale marino, e talvolta con allume e sale

(1) Non contenenti stagno.

ammoniaco, quindi nuovamente si calcinano all'aria in recipienti di terra a basse pareti. Il prodotto si macina.

Le proporzioni variano per le diverse tinte tra le seguenti:

Piombo.	7 . 6 . 5 . 3 . 4 . 3
Antimonio	4 . 4 . 4 . 4 . 2 . 2

Le proporzioni degli altri ingredienti coi quali si calcinano gli ossidi dei due metalli sono:

Bitartrato di potassa	da $^1/_8$ ad $^1/_{12}$
Sale marino.	da $^1/_8$ ad $^1/_{16}$
Allume e sale ammoniaco. . .	$^1/_{12}$

2° Un altro modo di preparare questo colore consiste nel calcinare insieme:

12 parti d'antimonio
8 parti di minio
4 parti d'ossido di zinco, e fondere il miscuglio.

3° Altri prescrivono di fondere insieme in una lega parti eguali di piombo ed antimonio, polverizzare la lega, e calcinarla insieme con 1 $^1/_2$ di nitro e 3 di sale marino.

4° Finalmente Brunner prescrisse di calcinare insieme per due ore

1 parte di puro tartaro emetico (1)
2 parti di nitrato di piombo
4 parti di sale marino, fondere la massa, triturarla e lavarla con acqua.

Il colore di questo preparato è ranciato se la calcinazione si fece a bassa temperatura, e giallo-chiaro se si operò con forte calore (2).

(1) Tartrato di potassa ed antimonio.

(2) In tutte le succennate prescrizioni, una eccettuata, si trova un cloruro alcalino, il sale marino od il cloridrato d'ammoniaca: non può adunque il prodotto essere puro antimoniato di piombo; è da credersi che vi si contenga pure cloruro di piombo. Il prodotto della prescrizione n° 2 può essere antimoniato di piombo e zinco.

ANTIMONIO ED IDROGENO. ANTIMONIURO D'IDROGENO.

§. 968. — L'antimonio in presenza del gas idrogeno allo stato nascente, contrae combinazione con esso, e forma un composto gasoso detto *idrogeno antimoniato* od *antimoniuro d'idrogeno.*

Si pongano a reagire insieme acqua, acido solforico allungato e zinco in una bottiglia a due colli, munita di un tubo terminato in punta, sicchè per quest'esca un getto di gas idrogeno; poi nella bottiglia stessa s'instillino alcune gocce di una soluzione di un sale di antimonio (tartaro emetico, cloruro d'antimonio ecc.): si accenda il gas; si vedrà la fiamma di questo tingersi in giallo, e spandere all'aria un fumo bianco d'ossido d'antimonio. Un corpo freddo (come un pezzo di porcellana, un'asta metallica) introdotto entro la fiamma così modificata, si coprirà d'una macchia nera, brillante di splendore metallico, che sarà formata da uno strato sottilissimo d'antimonio. Si avvicini alla fiamma una lastra di porcellana in modo che il getto gasoso vi si allarghi; dopo qualche istante la superficie della lastra colpita dal gas si mostrerà coperta di macchia metallica.

Condotto il gas che si produce nella reazione suddescritta attraverso ad un tubo di vetro di piccol diametro che si scalda in un punto colla fiamma d'una lampada, deporrà sulla parete interna di questo uno strato d'antimonio metallico, che vi formerà un anello splendente, poco al di là del punto riscaldato.

Questi fatti dimostrano che l'idrogeno che si sprigiona nella suindicata reazione contiene antimonio, il quale vi sta unito alla temperatura ordinaria, ma se ne separa per virtù di una sufficiente elevazione di temperatura.

Il composto di cui discorriamo è gasoso, pare inodoro, è insolubile nell'acqua e nelle dissoluzioni saline, reagendo colle soluzioni dei sali di mercurio o d'oro, vi produce precipitati di mercurio o d'oro ridotti insieme con antimonio metallico.

Nella suindicata reazione si ottiene sempre l'idrogeno antimoniato misto con idrogeno puro. Nissuno dei metodi di preparazione di questo gas finora proposti potè fornirlo allo stato di assoluta purezza. Credono tuttavia i chimici si possa ammettere che esso risulti da 2 eq. d'antimonio e 3 eq. d'idrogeno (Sb^2H^3).

Antimonio e Solfo.

§. **969.** — Si conoscono due gradi di solforazione dell'antimonio, dei quali uno corrisponde al protossido d'antimonio (Sb^2S^3), l'altro all'acido antimonico (Sb^2S^5).

Protosolfuro d'antimonio. Sb^2S^3=2215.

§. **970.** — È questo solfuro il prodotto che si ottiene ogni qualvolta si fa passare entro una soluzione di un sale a base di protossido d'antimonio una corrente d'acido solfidrico. Ottenuto in questa maniera esso è idratato.

Egualmente si produce questo solfuro quando si fa reagire acido solfidrico sopra protossido d'antimonio precipitato di recente.

Si ottiene anidro il medesimo solfuro fondendo a calore rosso un miscuglio di solfo e protossido d'antimonio, ovvero di solfo ed antimoniato di protossido. In ambidue i casi si svolge acido solforoso: il solfo, dopo aver ridotto l'antimonio, vi si combina, e lo converte in solfuro, il quale si fonde, e col raffreddamento cristallizza in prismi regolari dotati di splendore metallico.

La composizione del solfuro preparato per via secca si rappresenta in 100 parti da

Antimonio	72,89
Solfo	27,11
	100,00

onde si deduce che in esso 2 eq. d'antimonio stanno uniti a 3 eq. di solfo; la sua formola è pertanto Sb^2S^3.

§. **971.** — È il composto, di cui discorriamo, grandemente fusibile, e si liquefa alla fiamma di una candela: è volatile, e può distillarsi senza alterazione, purchè nell'apparecchio distillatore si conduca una corrente di gas azoto o di gas acido carbonico. Scaldato all'aria si ossida e si trasforma in ossido d'antimonio ed in ossisolfuro.

A temperatura corrispondente al calore rosso-bianco è questo solfuro decomposto dal carbone, il quale si converte in solfuro di carbonio; il residuo è antimonio metallico contenente alquanto solfuro. L'idrogeno decompone il solfuro stesso a temperatura elevata, isolando l'antimonio, con produzione d'acido solfidrico, e di alquanto antimoniuro d'idrogeno.

Scaldato con ferro, rame ed altri metalli, il solfuro d'antimonio si decompone, cede il solfo ai metalli aggiunti, e si converte in antimonio metallico che in parte si allega al ferro, al rame ecc.

L'acido cloridrico reagisce col solfuro d'antimonio disciogliendolo, con produzione d'acido solfidrico. L'antimonio si converte in cloruro

$$Sb^2S^3+3HCl=Sb^2Cl^3+3HS.$$

Perciò il solfuro d'antimonio si adopera soventi volte nei laboratorii per preparare acido solfidrico.

Gli alcali ed i carbonati alcalini decompongono il solfuro d'antimonio tanto per via secca quanto per via umida. Una parte del solfuro d'antimonio fa scambio di componenti coll'ossido alcalino; onde nasce ossido d'antimonio e solfuro alcalino

$$Sb^2S^3+3KO=Sb^2O^3+3KS;$$

l'ossido d'antimonio si unisce ad una parte dell'alcali non alterato e forma un antimonito (KO,Sb^2O^3). Una parte del solfuro d'antimonio non decomposta si unisce al solfuro alcalino e genera un doppio solfuro, o solfosale, in cui il solfuro alcalino fa le parti di base.

Il solfuro d'antimonio scaldato con nitrato di potassa si ossida con deflagrazione viva, con formazione di solfato e d'antimoniato di potassa.

Il protosolfuro d'antimonio può unirsi per fusione all'antimonio metallico, e ne può sciogliere fino a 13 $^1/_2$ $^0/_0$ del suo peso; la materia fusa si separa col raffreddamento in ossido ed in antimonio che vi cristallizza.

Il solfuro d'antimonio può fondersi in proporzioni variabilissime coll'ossido d'antimonio, onde risultano diversi ossisolfuri.

Il protosolfuro d'antimonio idratato quale si ottiene col mezzo dell'acido solfidrico condotto a reagire con un sale di protossido d'antimonio, è una polvere di colore giallo-rosso, la quale non si precipita facilmente che in seno ai liquidi acidi. Quindi è che in

una soluzione di un sale neutro d'antimonio l'acido solfidrico non produce precipitato che con molta difficoltà, e per l'incontro il produce immediatamente se alla soluzione si aggiunga acido cloridrico.

Se ad una soluzione di un sale d'antimonio si aggiunge soluzione di un monosolfuro alcalino, si ottiene precipitato di solfuro d'antimonio il quale si ridiscioglie in un'eccedenza di reagente. Causa di ciò è la tendenza del solfuro d'antimonio a combinarsi coi solfuri alcalini, comportandosi con essi a modo degli acidi. Nelle soluzioni il solfuro d'antimonio nei solfuri alcalini, gli acidi determinano la precipitazione del solfuro d'antimonio.

§. **972.** — Trovasi in natura il solfuro d'antimonio nel minerale chiamato *stibina*, od *antimonio solforato* (*antimonglanz*, o *Grauspiesglanzerz* dei Tedeschi), sostanza d'aspetto metallico, di colore bigio di piombo, che cristallizza in prismi romboidali: ha densità =4,5 o 4,6; è facile a fondersi; scaldata in vaso aperto si ossida, spande fumi bianchi, e si dilegua interamente. Trovasi questa sostanza ora in cristalli, ora in filamenti sottili, retti o contorti (stibina capillare), ora in masse raggiate, o lamellari, o compatte.

Si rinviene in piccole vene nei terreni di cristallizzazione; spesso accompagna depositi metalliferi, specialmente quelli d'argento (1).

Questo minerale è appunto la materia prima da cui si ricava l'antimonio metallico per uso delle arti.

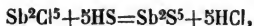
Usasi il solfuro d'antimonio per la preparazione dell'antimonio metallico, e di molti composti impiegati nella medicina. È una delle sostanze impiegate nella preparazione dei fuochi lavorati, e specialmente pei fuochi bianchi, e pei fuochi del Bengala. Si adopera pure nella preparazione di alcune matite da disegno in luogo della grafite, nella preparazione d'alcuni solfanelli a fregamento ecc.

(1) Il solfuro d'antimonio trovasi in natura unito con altri solfuri metallici, quali sono i solfuri di ferro, di piombo, di rame, d'arsenico ecc., nei minerali diversi che si conoscono sotto i nomi di *berthierite*, *zinkenite*, *iamesonite*, *plagionite*, *bournonite* ecc., dei quali si troveranno i caratteri nei trattati speciali di mineralogia.

Persolfuro d'antimonio. Sb^2O^5=2613.

§. **973.** — Si ottiene questo solfuro quando si fa giungere una corrente di gas solfidrico entro una soluzione di percloruro d'antimonio (vedasi più sotto), o quando si decompone col mezzo dell'acido solfidrico una soluzione di un antimoniato alcalino.

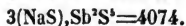
Nel primo caso generasi acido cloridrico e persolfuro d'antimonio

$$Sb^2Cl^5+5HS=Sb^2S^5+5HCl,$$

nel secondo caso l'acido antimonico reagisce coll'acido solfidrico e genera acqua e persolfuro

$$Sb^2O^5+5HS=Sb^2S^5+5HO,$$

l'alcali passa a sua volta allo stato di solfuro, che continuandosi la reazione si unisce al solfuro d'antimonio in un solfuro doppio o solfosale.

È il persolfuro d'antimonio una polvere insipida, di colore giallo assai vivo; il calore lo risolve in solfo che si discaccia ed in protosolfuro d'antimonio.

Solfoantimoniato di solfuro di sodio. $3(NaS),Sb^2S^5$=4074.

§. **974.** — Il persolfuro di antimonio si combina facilmente coi solfuri alcalini formando con essi solfuri doppi.

Nel novero di questi composti facciamo speciale menzione del solfoantimoniato di solfuro di sodio, detto anche *solfoantimoniato di sodio*; sale, il quale ha ricevute applicazioni alle arti.

Per preparare questo sale si fa un miscuglio di 18 parti di protosolfuro d'antimonio, ridotto in polvere sottilissima, 12 parti di carbonato di soda secco, 13 parti di calce e 3 $^1/_4$ parti di solfo. Si tritura questo miscuglio per una mezz'ora incirca, poi s'introduce in un matraccio, che si riempie quindi d'acqua, e si abbandona a spontanea reazione per due o tre giorni, agitandolo di quando in quando. La soluzione si filtra, si evapora a fuoco nudo, poi si pone ad eva-

porarsi nel vuoto. Si ottengono dopo qualche tempo cristalli voluminosi di solfoantimoniato di solfuro di sodio. La composizione di questo sale, il quale contiene acqua di cristallizzazione, si esprime dalla formola $3(NaS),Sb^2S^5+18HO$ (1).

I tintori adoprano un sale identico al descritto che si prepara per via secca nel seguente modo.

Si prendono:

1 eq. di protosolfuro d'antimonio. . . .	=2213
1 eq. di solfato di soda anidro	= 887
4 eq. di carbone	= 300

Questi corpi si riducono in polvere sottile e s'introducono in un crogiuolo di terra, e vi si scaldano a calore rosso. Ha luogo per questa maniera la riduzione del solfato di soda in solfuro, il quale rimane unito al solfuro d'antimonio formando con esso un doppio solfuro o solfosale. Si liscivia la massa; al liquido si aggiungono 650 parti di solfo (alquanto più di 3 eq.), e si fa bollire il miscuglio per alcune ore; si filtra il liquido, il quale evaporato convenientemente, fornisce voluminosi cristalli di solfoantimoniato di solfuro di sodio (2).

Questo sale si conosce presso i tintori di Alsazia sotto il nome di sale di *Zuber*, dal nome di chi lo preparò il primo ad uso della tintura.

La soluzione di questo composto, reagendo con un acido, fornisce un precipitato di persolfuro d'antimonio. Una tela pertanto imbevuta della detta soluzione, immersa in un liquido acido, si copre del persolfuro, e si tinge in giallo, che si può modificare col soccorso di soluzioni di rame o di piombo, e prendere perciò gradazioni diverse.

(1) In questa preparazione la calce è destinata evidentemente a togliere l'acido carbonico al carbonato di soda, e far questa caustica; il solfo è destinato a convertire il solfuro d'antimonio in persolfuro, e solforare il sodio.

(2) L'addizione del solfo ha per effetto la conversione del protosolfuro d'antimonio in persolfuro.

Ossisolfuri d'antimonio.

§. **975.**—Il solfuro d'antimonio Sb^2S^3 sottoposto alla calcinazione, all'aria, si converte in parte più o meno ragguardevole in ossido Sb^2O^3, ed a temperatura bastantemente elevata, si fonde in una massa omogenea, di diverso colore secondo la più o meno protratta calcinazione. Ai prodotti che così si conseguiscono si danno i nomi seguenti:

Vetro d'antimonio (formato di 8 parti d'ossido ed 1 parte di solfuro); è vetroso, rosso e trasparente;

Croco d'antimonio (formato di 8 parti di ossido e 2 di solfuro); è rosso, opaco;

Epate d'antimonio (8 parti incirca d'ossido per 4 di solfuro); è opaco ed ha colore scuro-bruno.

Questi ossisolfuri servono alla preparazione di composti antimoniali dei quali si vale la farmacia.

Il vetro d'antimonio venne pure adoperato nell'arte vetraria per preparare vetri colorati, e nella imitazione delle pietre preziose, amatiste, granate ecc. (1).

Antimonio e Cloro.

§. **976.** — Si conoscono due cloruri d'antimonio, il protocloruro corrispondente al protossido (Sb^2Cl^3) ed il percloruro (Sb^2Cl^5) corrispondente all'acido antimonico.

(1) Come a compimento di quanto abbiam detto dei solfuri d'antimonio aggiungiamo poche parole intorno a due corpi, dei quali uno chiamasi *Kermes minerale*, l'altro *solfo dorato d'antimonio*. Molti metodi sono stati consigliati per la preparazione del *Kermes*. Essi si trovano descritti nei trattati di chimica generale e di farmacia. È ora provato che questo preparato è un misto di solfuro d'antimonio Sb^2S^3, e d'ossido d'antimonio in minuti cristalli. Il solfo dorato d'antimonio, che si ottiene come prodotto secondario della preparazione del *Kermes*, è un misto di protosolfuro d'antimonio Sb^2S^3, e di persolfuro d'antimonio Sb^2S^5.

Protocloruro d'antimonio. $Sb^2Cl^3=2942$.

§. **977.** — Si ottiene il protocloruro d'antimonio disciogliendo nell'acido cloridrico il protosolfuro d'antimonio. La reazione si esprime dall'equazione $Sb^2S^3+3HCl=Sb^2Cl^3+3HS$, dalla quale si deduce che il solfuro d'antimonio prende tanti equivalenti di cloro quanti sono gli equivalenti di solfo che esso perde, i quali si convertono in acido solfidrico.

La soluzione che in tal guisa si ottiene, evaporata in vaso distillatore, perde tutta l'acqua, e lascia per residuo il protocloruro anidro.

Si ottiene altresì protocloruro d'antimonio anidro quando si fa reagire cloro gasoso sull'antimonio metallico, o sul protosolfuro di questo metallo, avvertendo che il cloro scarseggi.

Il protocloruro d'antimonio è volatile: quando, evaporata la soluzione di questo composto, tutta se ne discacciò l'acqua, si può, elevando maggiormente la temperatura, portare a bollizione il cloruro anidro il quale distilla, e può raccogliersi in recipienti entro i quali si solidifica. La consistenza di questo corpo, simile assai a quella d'una sostanza grassa, dà la ragione del nome che gli si appose, e che esso conserva tuttora, di *butirro d'antimonio.*

La composizione del protocloruro d'antimonio anidro si rappresenta in 100 parti da

Antimonio	54,81
Cloro	45,19
	100,00

dai quali numeri si deduce che esso risulta da 2 eq. d'antimonio combinati con 3 eq. di cloro, onde la sua formola Sb^2Cl^3.

§. **978.** — Il protocloruro d'antimonio è deliquescente; si scioglie senza decomposizione in poca acqua: in molt'acqna si decompone, per modo da convertirsi in ossicloruro insolubile

$$(Sb^2Cl^3+2(Sb^2O^3)+HO,$$

a cui si diede il nome di *polvere d'Algaroth.* L'acqua si rende acida per acido cloridrico posto in libertà.

Se si tratta protocloruro d'antimonio, reso acido per addizione di acido cloridrico, con acqua bollente, si ha pure decomposizione, e si ottiene un precipitato la cui composizione si esprime dalla formola $Sb^2Cl^3+5(Sb^2O^3)$. Le decomposizioni accennate del protocloruro di antimonio non avvengono quando all'acqua si aggiunge una sufficiente quantità d'acido tartarico.

Il protocloruro d'antimonio trattato con acido nitrico si converte in *antimoniato di protossido.*

Si conosce e si adopera dai metallieri una soluzione di cloruro di antimonio nell'acido cloridrico, a cui si dà il nome di *butirro d'antimonio*, e che loro serve all'operazione dell'*abbrunimento del ferro,* ossia a tinger questo in bruno, e coprirlo di una patina aderente che lo protegga da ulteriore ossidazione. Per tal uopo si pulisce il ferro, poi si spalma di un legger strato dell'accennata soluzione, che vi si lascia reagire quanto basta perchè il ferro divenga bruno. Questo colore dipende dalla precipitazione di alquanto antimonio metallico, e dalla formazione di sesquiossido di ferro che si mesce al metallo precipitato. Si eseguisce questa operazione specialmente sulle canne dei fucili: lo strato proteggitore rimane bastantemente aderente al ferro, e resiste al fregamento.

Percloruro d'antimonio. $Sb^2Cl^5=3828$.

§. **979.** — L'antimonio in polvere quando viene in contatto col gas cloro secco, vi si accende spontaneamente, convertendosi in percloruro.

Si prepara questo composto scaldando antimonio, ridotto in piccoli frammenti, in un tubo di vetro, in cui si conduce una corrente di gas cloro: questo deve affluire in abbondanza, perchè non si formi protocloruro. Il prodotto si raccoglie condensandolo in un apparecchio refrigeratore: esso contiene eccedenza di cloro, che si discaccia col mezzo della distillazione: le prime porzioni condensate si gettano come impure.

Il percloruro d'antimonio è incoloro o leggermente giallo, liquido, e sommamente volatile: spande all'aria fumi densi, bianchi, soffocanti. Poca acqua lo trasforma in un idrato che cristallizza. Maggior

quantità d'acqua lo converte in acido cloridrico, ed in acido antimonico $Sb^2Cl^5+5HO=Sb^2O^5+HCl$.

Si compone il percloruro d'antimonio in 100 parti da

Antimonio	42,14
Cloro	57,86
	100,00

Esso risulta dalla combinazione di 2 eq. d'antimonio con 5 eq. di cloro, onde la sua formola Sb^2Cl^5.

Combinazioni del protossido d'antimonio cogli acidi ossigenati.

§. **980**.—Si può combinare l'ossido d'antimonio con parecchi acidi ossigenati. Ne risultano sali, i quali hanno poca importanza per le arti, e dei quali basterà accennarne alcuni.

Il *nitrato d'antimonio* si ottiene facendo reagire a freddo (1) l'acido nitrico concentrato fumante sopra l'antimonio metallico. Il metallo si discioglie; la soluzione fornisce cristalli perlati. Questo sale, la cui composizione si esprime dalla formola $2(Sb^2O^3),AzO^5$, si decompone per una lavatura molto protratta, e si converte in protossido d'antimonio.

Il *solfato d'antimonio* si prepara, o facendo disciogliere protossido d'antimonio entro acido solforico, o facendo reagire a caldo l'acido solforico concentrato coll'antimonio metallico. Si conoscono parecchi solfati d'antimonio, nei quali 1 eq. d'ossido d'antimonio si trova combinato con $^1/_2$, con 2, o 3, o 4 eq. d'acido solforico.

(1) Rammentiamo che l'acido nitrico concentrato, reagendo a caldo coll'antimonio metallico, lo converte in antimoniato di protossido (Sb^4O^8).

LEGHE DELL'ANTIMONIO.

§. **981.** *Antimonio e Potassio.* — L'antimonio ed il potassio si uniscono facilmente. La lega che essi producono merita d' essere conosciuta, perchè ha proprietà per le quali essa potrebbe riuscire pericolosa.

Se si fonde in un crogiuolo un miscuglio di pesi eguali d'antimonio e di cremore di tartaro leggermente calcinato (carbonato di potassa con carbone diviso), si ottiene un regolo metallico, il quale si compone d'antimonio e potassio. È una massa metallica, assai densa, di colore bigio-azzurro, fragile, e di struttura lamellare. Esposta all' aria umida si ossida prontamente con elevazione di temperatura, facendosi talvolta incandescente. Posta in contatto dell'acqua ne fa svolgere idrogeno. Se a vece d'essere fusa in una massa questa lega si trova divisa e porosa, la sua ossidabilità si esalta a segno che essa si accende spontaneamente, o per leggera percossa, talvolta detonando violentemente; essa è un piroforo pericoloso a maneggiarsi. Si prepara questa lega calcinando in un crogiuolo di terra ricoperto internamente di uno strato di carbone, 100 parti d'antimonio metallico, 75 parti di cremore di tartaro (bitartrato di potassa), e 12 parti di nero di fumo (1). La calcinazione dev'essere continuata per 3 ore incirca: terminata la calcinazione si lascia raffreddare il crogiuolo; poi si estrae la massa, con precauzione tuttavia di non urtarla fortemente, e di non toccarla con acqua; se ciò avvenisse succederebbe uno scoppio pericoloso all'operatore. Egualmente scoppierebbe la massa ottenuta, se ancor calda venisse in contatto dell'aria. È adunque questo corpo da prepararsi sempre in piccole quantità, e da maneggiarsi coi maggiori riguardi possibili. Si propose l'uso di questo preparato piroforico per accendere la polvere da guerra sott'acqua.

§. **982.** *Antimonio e zinco.* — Questi due metalli si possono unire facilmente, la loro unione ha luogo senza sviluppamento di luce. La lega è dura e fragile, ha colore e frattura come l'acciaio (2).

(1) Si può pure calcinare un miscuglio di 100 parti di tartaro emetico (tartrato di potassa e d'antimonio) e 3 parti di nero di fumo.

(2) Leghe simili a questa forma l'antimonio unendosi al cobalto ed al niccolo.

§. **983.** *Antimonio* e *ferro.* — L'antimonio sembra potersi unire in qualunque proporzione col ferro. Le leghe che ne emergono sono dure, fragili, bianche. Il ferro unito all'antimonio si fa più fusibile, simile al ferraccio; per l'incontro l'antimonio a cui si unisca alquanto ferro, diventa più duro e meno fusibile. L'antimonio è grandemente nocivo alle qualità del ferro: basta una proporzione di 1 $^0/_0$ d'antimonio aggiunto al ferraccio mentre si converte in ferro, perchè questo riesca grandemente difettoso, fragile cioè a freddo ed a caldo, incapace perciò di sostenere il lavoro della fucina. Questi difetti già si osservano in un ferro in barre che contenga anche solo 0,29 $^0/_0$ di antimonio.

§. **984.** *Antimonio* e *stagno.* — Si uniscono facilmente questi due metalli. Una lega di 1 parte d'antimonio e 4 di stagno è bianca, malleabile, di densità minore della media dei due metalli. Essa prende il nome presso gl'Inglesi di *Ley Pewter*, e si commendò per far bottoni bianchi, chiavi metalliche per le botti ecc.: essa è la lega usata generalmente per gli utensili di stagno, e serve pure per imprimere la musica. La lega che prende il nome di *pewter di prima qualità*, si compone di 100 parti di stagno e 17 d'antimonio. Meno malleabile è una lega di parti eguali dei due metalli.

Una lega di 10 od 11 parti di stagno ed 1 parte d'antimonio è di colore bianco-argentino, e serve per bottoni bianchi, per candelieri e simili (1).

Chiamasi *metallo d'Algeri* una lega di 75 parti di stagno e 25 di antimonio.

I fonditori di stagno uniscono a questo metallo alquanto antimonio per dargli maggiore durezza.

§. **985.** *Antimonio* e *piombo.* — Si unisce l'antimonio in tutte le proporzioni col piombo. Parti eguali dei due metalli danno una lega porosa, fragile, sonora. 2 parti di piombo ed 1 parte d'antimonio, danno una lega che è malleabile. La malleabilità è maggiore in una lega di 12 parti di piombo ed 1 parte d'antimonio. Questa lega in cui per la predominanza del piombo si conserva la malleabilità, è tuttavia più dura del piombo puro. Nel novero delle leghe binarie delle quali ci occupiamo, debbesi annoverare quella colla quale si fondono

(1) Se questa lega contenesse anche poco piombo, perderebbe assai del suo splendore, e si farebbe fragile.

i caratteri degli stampatori. Essa si compone per lo più di 76 parti di piombo e 24 parti d'antimonio (1): ha fusibilità maggiore che la fusibilità media dei due metalli.

§. **986.** *Antimonio* e *bismuto*. — Si uniscono questi metalli in qualunque proporzione e danno leghe fragili, di densità minore della media dei due componenti.

§. **987.** *Antimonio* e *rame*. — Si uniscono facilmente questi due metalli; le leghe che essi formano sono sempre fragili. Quella di parti eguali di rame e d'antimonio, è di un bel colore violaceo.

§. **988.** *Leghe multiple delle quali fa parte l'antimonio*. — Accenniamo qui ad alcune leghe contenenti molti metalli insieme uniti in proporzioni diverse e che servono ad usi speciali.

Gl'Inglesi adoprano una lega a cui danno il nome di *Plate pewter*, la quale si compone di stagno 100 parti, antimonio 8 parti, bismuto 2 parti e rame 2 parti.

Chiamasi *Queens metal* una lega di stagno 9 parti, antimonio 1 parte, bismuto 1 parte, piombo 1 parte.

Usasi pure in Inghilterra una lega detta *Britannia metal*, la quale si compone di ottone (rame e zinco) 4 parti, stagno 4 parti, bismuto 4 parti, antimonio 4 parti (2). A questa lega poi si aggiungono an-

(1) Talvolta vi si aggiunge alquanto rame. Taluno consiglia l'addizione di 8 a 10 °/₀ di stagno, il quale dà alla lega una maggior tenacità, e grana più fina.

(2) Una lega conosciuta pure sotto il nome di *Britannia metal*, si trovò composta di stagno 85,72 parti, antimonio 10,59 parti, zinco 2,91 parti, rame 9,98 parti.

Sembra che sotto la denominazione suindicata si comprendano leghe molto distanti l'una dall'altra. Due saggi di *Britannia metal* analizzati dal sig. Failst, hanno dato

Stagno	90,63	91,53
Antimonio	7,81	6,98
Rame	1,46	1,42

Altri saggi provenienti come i precedenti da Birmingham, hanno dato all'analisi del Dottor Heeren

Stagno	90,75	90,57
Antimonio	9,20	9,40
Rame	0,09	0,03
Piombo e ferro	tracce	tracce.

cora proporzioni diverse di stagno per ottenere colori più o meno bianchi.

Per fondere le lastre colle quali si stampa la musica, alcuni adoprano una lega di stagno 60 parti, piombo 34,6 parti, antimonio 5,4 parti, e tracce di rame.

Le lastre adoperate per l'impressione delle tele col mezzo della macchina detta la *perotine*, si compongono di stagno 48,0 parti, antimonio 9,0 parti, bismuto 10,5 parti, piombo 32,5 parti.

Si conosce in Francia sotto il nome di *Potin* una lega d'antimonio, zinco, stagno, piombo, rame e ferro, che serve a fabbricare tubi, chiavette, candelieri ecc. Essa è di colore bigio, che si fa bello sotto il lavoro del tornio. Alcuni la commendarono pei cuscinetti destinati a sostenere gli assi delle ruote nei veicoli.

Una lega chiamata *metal d'Alger* si trovò composta di 90 parti di stagno, 5 parti di rame, e piccola proporzione d'antimonio.

Arsenico. As=936.

§. **989**. — L'arsenico venne riconosciuto come un metallo speciale, ed estratto dall'acido arsenioso, da Brandt nell'anno 1733. Prima di quell'epoca chiamavasi arsenico il composto bianco d'arsenico ed ossigeno, che descriveremo tra poco sotto il nome d'*acido arsenioso*.

I procedimenti coi quali si ottengono in grande l'arsenico metallico, ed i suoi composti, saranno descritti in altra occasione.

§. **990**. — L'arsenico ha colore grigio di acciaio: ha splendore metallico notevole, che tuttavia si offusca pel lungo contatto coll'aria: ha struttura cristallina; è inodoro ed insipido; alquanto duro, e fragile ad un tempo; ha densità =5,96: solido alla temperatura ordinaria esso si converte in vapori quando si scalda a +300°, senza prima farsi liquido (1). Evaporandosi in contatto dell'aria esso spande un forte odore, simile a quello dell'aglio, o del fosforo (odore detto *agliaceo*). I vapori, condotti in un recipiente freddo,

(1) Può liquefarsi pel calore l'arsenico, purchè si scaldi a temperatura molto elevata in un tubo chiuso.

vi si condensano aderendo alle pareti del medesimo, e conformandovisi in cristalli ora lamellari, ora romboedrici.

L'arsenico ha grande tendenza a combinarsi coll'ossigeno, col cloro, col solfo, ed in generale coi metalloidi elettro-negativi, coi quali si comporta come elettro-positivo; perciò esso si ossida facilmente all'aria; ridotto in polvere ed umettato con acqua, quindi esposto all'aria, attrae prontamente l'ossigeno, e si ossida con tale elevazione di temperatura che vi produce una vera combustione. Misto con clorato di potassa in polvere sottile, e percosso col martello si accende, e scoppia come fanno il fosforo ed il solfo. Esso ha pure molta proclività ad unirsi con gli altri metalli e coll'idrogeno, coi quali si comporta come elettro-negativo.

§. **991.** — L'arsenico metallico è un prodotto dell'arte metallurgica. Esso trovasi tuttavia talvolta in natura allo stato nativo, e si presenta ora in cristalli prismatici rettangolari, isolati, od uniti in fascetti od in masse raggiate; ora in masse concrezionate risultanti da strati gli uni agli altri sovrapposti; ora in piccoli grani. Esso accompagna minerali diversi d'argento, di niccolo, di cobalto, di piombo ecc. Molti poi sono i composti suoi naturali coi metalli, argento, antimonio, bismuto, niccolo, cobalto, rame, dei quali diremo alcune parole più sotto.

L'arsenico non ha di per sè applicazione utile alle arti: esso prende parte nella composizione di alcune leghe, e combinandosi con l'ossigeno, col solfo ecc., forma alcuni composti, dei quali si avvantaggiano le arti chimiche (1). Sotto l'influenza di basi potenti esso opera come deossidante, e serve a rendere solubile l'indaco ecc.

(1) Si adopera arsenico in polvere come veleno per le mosche. Per ciò usasi di porre in un piatto alquanto arsenico (chiamato in commercio *cobalto*) con acqua e zucchero. Le mosche attratte dal sapore dolce, accorrono a succhiare l'acqua arsenicale, e dopo breve tempo periscono. È da avvertirsi che l'arsenico è grandemente velenoso, e che l'uso suindicato non è esente da pericolo, come pericolose sempre debbono considerarsi quelle pratiche per le quali un veleno potente corre tra le mani di persone rozze ed ignoranti. La *carta moschicida* è carta imbevuta di un preparato solubile d'arsenico, probabilmente acido arsenioso; lo smercio ne dovrebb'essere assolutamente proibito.

Arsenico ed Ossigeno.

§. **992.** — Si conoscono tre composti di arsenico e d'ossigeno, cioè l'ossido d'arsenico, e due acidi, l'*arsenioso* e l'*arsenico*.

La composizione del primo di questi corpi non è ancora determinata. È una sostanza bigia che ricopre l'arsenico metallico quando rimase qualche tempo esposto all'aria. Per l'azione del calore si risolve in acido arsenioso ed in arsenico metallico.

Acido arsenioso. AsO^3=1236.

§. **993.** — Si genera acido arsenioso ogni qualvolta si scalda fortemente l'arsenico in contatto dell'aria. A temperatura elevata l'arsenico arde nel gas ossigeno spandendo fumi bianchi d'acido arsenioso.

È quest'acido un corpo solido alla temperatura ordinaria, bianco: ha sapore acre e nauseoso che eccita la salivazione; è velenosissimo, ed inghiottito anche in piccola dose cagiona cancrena al ventricolo; è volatile al calore rosso: i suoi vapori sono inodori, ma esso esala odore d'aglio quando si scalda sopra un carbone acceso, perciocchè l'arsenico in questo caso si riduce dal carbone, quindi si evapora e si ossida nuovamente nell'aria, ed in questo suo ossidarsi si dimostra odoroso. I vapori d'acido arsenioso condensandosi sopra un corpo freddo vi formano cristalli ottaedrici. Se il corpo su cui essi si depongono trovasi a temperatura elevata, essi vi formano uno strato amorfo, vetroso, trasparente.

L'acido arsenioso può farsi liquido purchè si riscaldi in un recipiente chiuso.

È questo corpo poco solubile nell'acqua fredda; più solubile nell'acqua bollente, di cui 100 parti ne sciolgono 11 di quest'acido. Col raffreddamento della soluzione esso si precipita in cristalli anidri di forma ottaedrica.

L'ammoniaca scioglie l'acido arsenioso senza combinarvisi. L'acido cloridrico lo scioglie pure assai facilmente. L'acido nitrico lo fa

passare a grado superiore d'ossidazione. I corpi avidi d'ossigeno lo riducono ad arsenico metallico: così l'acido arsenioso misto con polvere di carbone e scaldato a calore rosso, si converte in arsenico metallico che si sublima.

Trovasi in commercio l'acido arsenioso, conosciuto sotto il nome d'*arsenico bianco*, sotto forma di masse bianche semitrasparenti. Esso è il prodotto di alcune operazioni metallurgiche che si descriveranno a suo tempo.

Trovasi in natura l'acido arsenioso libero nella specie mineralogica chiamata *arsenico ossidato*, od *arsenico bianco*, la quale talvolta si trova cristallizzata in ottaedri regolari, od in tetraedri, talaltra in masse compatte od in depositi polverosi. Esso accompagna i diversi arseniuri metallici, e sembra nel maggior numero dei casi un prodotto di operazioni, alle quali si assoggettarono dall'uomo i minerali arseniferi.

L'acido arsenioso si compone in 100 parti di

Arsenico	75,73
Ossigeno	24,27
	100,00

Da questa composizione deduciamo che in questo composto 100 di ossigeno stanno in combinazione con 312 d'arsenico metallico; onde è che questo numero parrebbe dover essere l'equivalente dell'arsenico. Per considerazioni speciali, che qui sarebbe troppo lungo l'esporre, i chimici convennero di considerare l'acido arsenioso come contenente in ogni suo equivalente 3 eq. di ossigeno, e di ritenere come l'equivalente dell'arsenico il numero $936 = 312 \times 3$; numero che esprime la quantità d'arsenico che satura 300 d'ossigeno. La formola pertanto dell'acido arsenioso è AsO^3.

§. **994**. — L'acido arsenioso ha tendenza a sopraossidarsi: in contatto di corpi che facilmente gli cedono ossigeno esso passa allo stato di acido arsenico deossidandoli. Il cloro, l'acido nitrico lo convertono in acido arsenico. Per questa sua tendenza l'acido arsenioso opera spesso come riducente nelle chimiche reazioni.

L'acido arsenioso sublimato di recente è trasparente e *vetroso*: se si conserva per qualche tempo, esso perde la sua trasparenza e diventa opaco, e lattiginoso. L'acido arsenioso che si trova in

commercio è per lo più opaco alla superficie, ed ancora trasparente nel centro della massa. La differenza tra l'acido vetroso e l'acido opaco sta nel diverso modo d'accozzamento delle molecole. L'acido vetroso è più denso che l'acido opaco (1), ed è assai più solubile nell'acqua. L'acido opaco passa allo stato d'acido vetroso pel fatto della soluzione nell'acqua bollente, e specialmente per una bollizione prolungata. La soluzione dell'acido vetroso arrossa la carta di tornasole; non la soluzione dell'acido opaco.

L'acido arsenioso vetroso disciolto nell'acido cloridrico, vi cristallizza mandando sprazzi di luce, i quali si fanno più manifesti quando si agita il recipiente in cui si contiene la soluzione. L'acido opaco non presenta questo fenomeno.

L'acido arsenioso è, come dicemmo, nel novero dei corpi i più velenosi. Esso è egualmente dannoso sia che s'introduca nelle vie digerenti, sia che se ne inspiri la polvere od il vapore insieme coll'aria, come avviene facilmente a chi si adopera a pestarlo e ridurlo in polvere sottile. E ciò sia detto per coloro i quali si trovano costretti a ricorrere a questo preparato per l'esercizio dell'arte loro.

Si trova spesso in commercio l'acido arsenioso falsificato per mescolanza di corpi stranieri, come ad esempio, solfato di barita. Sarà facile il conoscerne l'adulterazione: si prende una piccola porzione dell'acido e s'introduce entro un tubetto di vetro chiuso ad uno dei suoi estremi, e vi si scalda colla fiamma d'una lampada a spirito. L'acido puro si volatilizza compiutamente e si sublima sulla parte fredda del tubo. L'acido impuro lascia un residuo fisso, di cui si può riconoscere la natura con ricerche analitiche opportune.

§. **995.** — L'acido arsenioso si combina colle basi per via diretta od indiretta. Degli *arseniti* che ne risultano sono solubili quelli delle basi alcaline. Esso può pure combinarsi con alcuni acidi, quale, ad esempio, l'acido tartarico, facendo le funzioni di base.

L'acido arsenioso riceve alcune importanti applicazioni nelle arti. Esso serve a preparare molti composti arsenicali; si adopera nella fabbricazione dei vetri e degli smalti, nella preparazione di alcuni colori minerali ecc.

(1) Densità dell'acido vetroso $=3,738$
Densità dell'acido opaco $=3,699$

Usasi l'acido arsenioso come veleno dei sorci; per ciò si fa un miscuglio di farina di grano turco, e d'altra sostanza di cui i sorci siano ghiotti, come ad esempio cacio in polvere, ed alquanto acido arsenioso sottilmente polverizzato. La presenza di questo non impedisce che i sorci accorrano all'alimento che loro si appresta, e mangiandone ne rimangono avvelenati. Badisi tuttavia che il veleno destinato ai nostri domestici nemici non torni a danno di noi stessi, mescendosi per incuria o disattenzione agli alimenti dei quali ci serviamo.

I naturalisti adoprano una pasta arsenicale, colla quale ovviano al danno che i tarli cagionano negli animali che essi preparano. A preparare questa pasta, detta *Sapone di Becoeur*, si prendono 100 parti di sapone, 100 parti d'acido arsenioso, 36 parti di potassa, 15 parti di canfora, e 12 parti di calce viva; si scioglie il sapone a dolce calore in poca acqua, quindi vi si aggiungono la potassa e la calce, ed a poco a poco l'acido arsenioso, e finalmente, dopo il raffreddamento del miscuglio, la canfora. Questo sapone si diluisce all'uopo con acqua, e si applica col pennello sulla superficie interna delle pelli degli animali da conservarsi, e se ne spalmano specialmente quelle parti dove rimangono tessuti facili a guastarsi ed imputridirsi.

L'acido arsenioso è una delle sostanze che si adoprano come antisettiche, ad impedire la lenta fermentazione del legno ecc.

L'acido arsenioso è uno dei preparati che si adoprano nell'arte tintoria; esso fa parte di alcuni mordenti: s'impiega talvolta nei bagni di tintura per saturare basi, od acidi salificabili. Esso fa parte di alcuni colori minerali (arseniti) impiegati nella pittura, nella tintura, ecc.

ACIDO ARSENICO: $AsO^5 = 1436$.

§. **996.** — L'arsenico metallico trattato con acido nitrico concentrato a cui si sia aggiunta una piccola proporzione d'acido cloridrico, si ossida, e si converte in acido arsenico. Ogni equivalente d'arsenico $= 936$ prende in combinazione 5 eq. d'ossigeno $= 500$. Onde la formola dell'acido arsenico AsO^5, e la sua composizione in 100 risul-

tante da

Arsenico	65,18
Ossigeno	34,82
	100,00

L'acido arsenioso trattato con acido nitrico e cloridrico, passa esso pure allo stato d'acido arsenico appropriandosi 2 eq. d'ossigeno: Egualmente opera il cloro, il quale decomponendo l'acqua determina la soprossidazione dell'acido arsenioso

$$AsO^3+2Cl+2HO=AsO^5+2HCl.$$

A preparare l'acido arsenico si usa trattare a caldo 8 parti d'acido arsenioso, con 2 parti d'acido cloridrico, e 24 parti d'acido nitrico. Si fanno reagire queste sostanze a caldo, poi la soluzione si evapora a consistenza sciropposa; il prodotto si scalda ancora alquanto a moderato calore perchè si discacci l'acido nitrico che gli è misto.

§. **997.** — L'acido arsenico è solido, bianco, assai solubile nell'acqua, e deliquescente. Si separa dalle soluzioni concentrate a consistenza sciropposa in forma di cristalli voluminosi. Sotto l'azione del calore si fonde e si decompone in acido arsenioso ed in ossigeno che si svolge. Una parte dell'acido si svolge in vapori senza alterazione.

Come l'acido arsenioso, l'acido arsenico si riduce ad arsenico metallico, allorchè si scalda con carbone od altro corpo riducente (idrogeno).

L'acido solforoso reagendo sull'acido arsenico lo converte in acido arsenioso cangiandosi in acido solforico

$$AsO^5+2SO^2=2SO^3+AsO^3.$$

L'acido arsenico satura le basi, e forma con esse dei sali che chiamansi *arseniati*.

L'acido arsenico si trova in natura combinato colla calce, cogli ossidi di piombo, di cobalto, di niccolo, di rame, di ferro ecc., in molte specie mineralogiche, delle quali si potranno rinvenire i caratteri nei trattati speciali di mineralogia.

Acido arsenioso e Potassa.
Arsenito di potassa. $2(KO),AsO^3=2414$.

§. **998.** — Questo sale si prepara facendo reagire acido arsenioso con potassa caustica a dolce calore. È d'uopo che la potassa non si trovi in quantità eccedente il bisogno. La soluzione evaporata a consistenza di sciroppo e conservata in luogo in cui la temperatura sia da +30° a +40° fornisce cristalli: evaporata a siccità, essa somministra il sale in massa bianca, opaca, la quale, esposta all'aria, assorbe umidità e prende aspetto granoso. Questo sale ha reazione alcalina (1). L'acido arsenioso, tuttochè vi si trovi combinato con la potassa, conserva tuttavia la sua tendenza a soprossidarsi: molti ossidi e sali metallici vengono ridotti da questo sale, il quale operando la riduzione si converte in arseniato di potassa.

Si compone l'arsenito di potassa di

Potassa	48,80
Acido arsenioso	51,20
	100,00

ossia di 2 eq. di potassa ed 1 d'acido arsenioso, onde la sua formola $2(KO),AsO^3$.

L'arsenito di potassa serve ai tintori, ed ai fabbricanti di colori, per la preparazione specialmente dell'arsenito di rame.

Acido arsenioso e Sesquiossido di ferro.

§. **999.** — Se ad una soluzione d'acido arsenioso si aggiunge sesquiossido di ferro precipitato di recente (idratato), tosto vi si forma

(1) Si prepara puranche questo sale sciogliendo 3 parti di carbonato di potassa in 15 parti d'acqua, portando il liquido alla bollizione, ed aggiungendovi a poco a poco 1 parte d'acido arsenioso in polvere. La soluzione ha sempre reazione alcalina, ed un eccedenza di carbonato di potassa.

un composto insolubile, arsenito di sesquiossido di ferro, il quale non ha azione nociva sull'economia animale. Il sesquiossido di ferro è per ciò adoperato come contravveleno per l'acido arsenioso. È mestieri che esso sia lavato accuratamente.

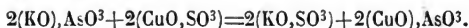
Ad egual fine si può adoperare la magnesia caustica, la quale forma coll'acido arsenioso un arsenito insolubile ed innocuo.

Acido arsenioso e Protossido di rame.
Arsenito di rame. $2(CuO),AsO^3=2228$.

§. **1000.** — Questo sale è conosciuto nelle arti sotto il nome di *verde minerale, verde di Scheele, verde di Svezia*, ed è uno dei colori minerali più pregevoli per la sua tinta.

Molti sono i metodi coi quali si ottiene l'arsenito di rame, sempre però per via di doppia decomposizione.

Un procedimento semplice per ottenere questo composto consiste nel mescolare una soluzione di solfato di rame ad una soluzione di arsenito di potassa. Il precipitato che in tal guisa si ottiene si distingue per una bellissima tinta verde. La reazione si esprime dalla seguente equazione:

$$2(KO),AsO^3+2(CuO,SO^3)=2(KO,SO^3)+2(CuO),AsO^3.$$

Se ad una soluzione di solfato di rame si aggiunge soluzione d'acido arsenioso puro, non si ottiene verun precipitato; non così se nel miscuglio si instilla ammoniaca liquida, la quale tosto vi determina la precipitazione dell'arsenito di rame. La ragione di questo fatto sta nella solubilità dell'arsenito di rame negli acidi potenti.

Scheele prescriveva di procedere nel modo seguente per preparare l'arsenito di rame. Si sciolgano 2 parti di solfato di rame (puro da solfato di ferro) in 30 parti d'acqua bollente; d'altra parte sciolgansi 2 parti di buona potassa (carbonato) in 10 parti d'acqua bollente, ed a questa soluzione si aggiungano $^5/_4$ di parte d'acido arsenioso. Questa soluzione limpida si aggiunga alla prima a poco a poco, agitando continuamente il miscuglio; il precipitato d'arsenito di rame si lavi con acqua calda, e si ponga in luogo dove si asciughi.

L'arsenito di rame puro, preparato coi metodi indicati, è una pol-

vere di bel colore verde, insipida ed inodora, insolubile nell'acqua, solubile negli acidi minerali gagliardi e nell'ammoniaca caustica: la sua soluzione ammoniacale è azzurra; si discioglie pure nella potassa caustica in un liquido azzurro, da cui dopo qualche tempo si precipita ossido di rame.

L'arsenito di rame si può pure preparare aggiungendo soluzione di acido arsenioso ad una soluzione di solfato di rame ammoniacale (§. 944).

Si compone l'arsenito di rame in 100 parti da

Protossido di rame	44,53
Acido arsenioso	55,47
	100,00

onde la sua formola $2(CuO),AsO^3$ esprimente il composto di 2 eq. di protossido di rame ed 1 eq. d'acido arsenioso.

L'arsenito di rame è, come dicemmo, uno dei colori più ricchi di tinta verde: ne fanno pertanto uso i pittori ad olio, i colorai e verniciatori; lo si adopera altresì nella fabbricazione delle carte stampate, nell'impressione sulle tele ecc.

Se una tela s'immerga dapprima in una soluzione di solfato di rame, poi asciugata all'aria, si faccia reagire per qualche tempo con soluzione d'arsenito di potassa, si otterrà sovr'essa un colore verde d'arsenito di rame, che sarà aderente e resisterà alle lavature.

§. **1001**. — Ad appendice a quanto abbiam detto intorno all'arsenito di rame, farem cenno di alcuni composti, usati essi pure come materie coloranti, di tinta verde, e conosciuti sotto i nomi di *verde di Schweinfurt*, *verde di Vienna*, *verde di Kirchberg*, *verde del principe* (*Kaisergrün*), *verde nuovo* ecc. Essi sono diversi gli uni dagli altri tanto per la preparazione, quanto per la gradazione del colore. Si preparano questi composti facendo una soluzione d'acetato di rame neutro (1). Questa si porta alla bollizione e vi si aggiunge acido arsenioso quanto basta perchè continuandosi la bollizione si ottenga un precipitato la cui tinta sia appunto quella che si desidera. Il colore è tanto più oscuro quanto minore è la quantità dell'acido arsenioso. Talvolta adoprasi acetato basico di rame ridotto in polvere, il quale

(1) È la combinazione dell'acido acetico ($C^4H^3O^3$) col protossido di rame (CuO).

si diluisce con acqua per modo da farne una poltiglia, e su cui si fa reagire l'acido arsenioso.

Alcuni operano versando la soluzione del sale di rame bollente in una soluzione bollente d'acido arsenioso nell'acqua, e fanno bollire ulteriormente il miscuglio.

Per la preparazione del verde di Schweinfurt si consigliò di fare un miscuglio d'acetato di rame, acqua, ed acido arsenioso, e sottoporlo alla distillazione. L'acido arsenioso discaccia in parte l'acido acetico che si raccoglie condensandolo: si trova nell'apparecchio distillatore un residuo di elegante colore verde, il quale è un misto d'arsenito di rame e di acetato di rame basico.

§. **1002.**—I colori verdi soprammenzionati si possono tutti distinguere dai colori verdi non arseniferi per via di un semplicissimo procedimento: se ne prende una piccola quantità e si tritura insieme con poco carbone, poi il miscuglio s'introduce in un tubetto di vetro chiuso ad uno dei suoi estremi, e si scalda sulla fiamma di una lampada a spirito; ben tosto l'acido arsenioso si riduce ad arsenico metallico, il quale si evapora, e viene a condensarsi sulla parte non riscaldata del tubo, formandovi un anello metallico brillante come uno specchio. Con questo modo di operare si distingueranno facilmente gli arseniti di rame, dalle lacche verdi, dal verde di Brema ecc.

§. **1003.**—L'arsenito di rame è nel novero dei preparati arsenicali più velenosi. Quindi lo si dovrà tenere gelosamente custodito da chi è costretto a farne uso nell'esercizio dell'arte sua. Fu un tempo in cui taluno non rifuggì dall'adoperare i verdi arsenicali summenzionati per colorare alimenti o confetti. La legge punisce questa pratica come un delitto, essendochè gli alimenti tinti in tal guisa si convertono in veleni. Quando si voglia colorare in verde una sostanza alimentare, gioverà ricorrere a materie vegetali innocue, delle quali non v'ha difetto.

Acido arsenioso e Protossido di cobalto.
Arsenito di cobalto. $2(CoO),AsO^3=2174$.

§. **1004.** — Si può ottenere per doppia decomposizione, aggiungendo soluzione d'arsenito di potassa, a soluzione di un sale a base

di protossido di cobalto. È un precipitato rosso-roseo, insolubile nell'acqua, solubile nell'ammoniaca: misto con allumina, e con essa calcinato, la colora in azzurro, perdendo acido arsenioso: fuso con vetro gl'impartisce una tinta azzurra.

Trovasi in natura questo arsenito nella specie mineralogica a cui si dà il nome di *Rodoise*, o di *cobalto arseniato terroso*, o *fiori di cobalto* (*Kobaltblüthe*). Si trova nelle materie terrose che accompagnano l'arseniuro di cobalto, ed è un prodotto della sua ossidazione.

Si compone questo corpo di

Protossido di cobalto	43,15
Acido arsenioso	56,85
	100,00

dai quali numeri si deduce comporsi questo sale di 2 eq. di protossido di cobalto ed 1 eq. d'acido arsenioso. Onde la sua formola $2(CoO),AsO^3$.

Acido arsenico e Potassa.
Biarseniato di potassa. $KO,AsO^5+2HO=2250$.

§. **1005.** — Si conoscono tre arseniati di potassa: tutti si possono ottenere saturando una soluzione di potassa caustica con acido arsenico. Dei tre sali uno è l'arseniato neutro in cui 1 eq. d'acido arsenico satura 2 eq. di potassa ($2(KO),AsO^5$): un altro contiene per 1 eq. di acido arsenico, 3 eq. di potassa ($3(KO),AsO^5$), ed è l'arseniato basico. Un terzo finalmente è il biarseniato di potassa, in cui 1 eq. di potassa è saturato da 1 eq. d'acido. Cristallizza con 2 eq. d'acqua, onde la sua formola superiormente addotta KO,AsO^5+2HO.

Quest'ultimo sale, impiegato nell'arte tintoria, si prepara ordinariamente per via secca fondendo insieme parti eguali d'acido arsenioso e nitrato di potassa. La calcinazione dev'essere protratta per lungo tempo (per un miscuglio di 18 chil. incirca 12 o 18 ore di fuoco): nella calcinazione il nitrato di potassa si decompone, cede del suo ossigeno all'acido arsenioso, il quale si converte in acido arsenico che si combina colla potassa. Si svolgono azoto, e biossido di

azoto insieme con acido arsenioso non alterato: perciò l'operazione vuole essere eseguita vuoi in una storta, a cui si unisca un apparecchio condensatore terminato con un tubo che si apra sotto un cammino, vuoi in un crogiuolo coperto, ma collocato in un focolare, da cui un buon tirante d'aria elimini l'acido arsenioso. Si conseguisce così una massa bianco-bigia, porosa, la quale dopo il raffreddamento si discioglie nell'acqua bollente; la soluzione filtrata si evapora in cassole di terra finchè segni gr. 42 all'areometro di Baumé, poi si abbandona al raffreddamento; si ottengono così cristalli che si separano dall'acqua madre; questa si evapora per ottenerne nuovo sale cristallizzato.

La reazione si esprime dall'equazione

$$AsO^3 + KO,AzO^5 = KO,AsO^5 + AzO^2 + Az.$$

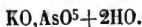
Dalla quale si deduce che 1 eq. di nitrato di potassa converte in arseniato di potassa 1 eq. d'acido arsenioso, cedendogli 2 eq. d'ossigeno e tutta la potassa che esso contiene. Dal che si deduce ancora che per convertire 1236 parti d'acido arsenioso (ossia 1 eq.) in arseniato di potassa, si esigono 1264 di nitrato di potassa (ossia 1 eq.), poco più del peso dell'acido arsenioso. In pratica si adoprano pesi eguali dei due reagenti, ma una parte dell'acido arsenioso si perde in vapori; perciò la massa che si ottiene, contiene spesso alquanto nitrito di potassa (KO,AzO^3) che si scioglie insieme all'arseniato.

L'arseniato di potassa cristallizza in ottaedri trasparenti, incolori, od in prismi; è inodoro, ha sapore alquanto acido, ed arrossa il tornasole: si scioglie facilmente nell'acqua.

Si compone questo sale in 100 parti di

Potassa	26,18
Acido arsenico	63,82
Acqua	10,00
	100,00

Composizione da cui si deduce che esso si compone di 1 eq. di potassa, 1 eq. d'acido arsenico, e 2 eq. d'acqua, giusta la formola

$$KO,AsO^5 + 2HO.$$

§. **1006.** — L'arseniato di potassa serve al chimico a preparare

altri arseniati; esso si adopera dai tintori nell'impressione delle tele, quando si tratta d'imprimere riserve che si oppongano alla fissazione di un mordente.

Talvolta si satura questo sale con potassa, o soda, o calce (1), e si ottengono sali neutri, i quali facilitano la precipitazione di ossidi metallici. Così serve l'arseniato neutro di potassa a fissare l'allumina del nitrato d'allumina, quando si sia adoperato questo sale come mordente. Perciò alcuni usano di adoperare l'arseniato di potassa convertito in sale neutro (con calce, o potassa ecc.), per lavare le tele preparate coi mordenti a ricevere la tintura.

Acido arsenico e Soda.
Biarseniato di soda. $NaO,AsO^5+4HO=2273$.

§. **1007**. — Simile al sale precedente è l'arseniato di soda; il quale si ottiene fondendo insieme 7 parti d'acido arsenioso e 10 parti di nitrato di soda. La massa che si consegue sciogliesi nell'acqua e fornisce cristalli d'arseniato di soda idratata. La composizione dei cristalli di questo sale è espressa dalla formola NaO,AsO^5+4HO.

Trattato con soda in eccedenza questo sale si converte in arseniato neutro che fornisce cristalli, nei quali si contengono 27 eq. d'acqua, e la cui formola è $2(NaO),AsO^5+27HO$.

Acido arsenico e Protossido di cobalto.
Arseniato basico di cobalto. $3(CoO),AsO^5+6HO=3518$.

§. **1008**. — Questo sale si prepara per doppia decomposizione mescendo una soluzione d'arseniato alcalino con una soluzione di un

(1) La formola degli arseniati neutri è $2(MO),AsO^5$; onde si vede la ragione del nome *biarseniato di potassa*, che si dà al sale di cui abbiamo parlato, e si spiega la possibilità di combinare con esso un nuovo equivalente di potassa o di un'altra base, convertendolo od in sale neutro di potassa, od in un composto di due arseniati neutri.

sale di cobalto. È un precipitato di colore roseo, insolubile nell'acqua, solubile negli acidi minerali gagliardi e nell'ammoniaca; la sua soluzione ammoniacale è rosea-azzurrognola. La calcinazione non lo altera: mescolato con allumina e calcinato con essa, fornisce azzurro di Thenard (v. §. 807).

Si prepara artificialmente l'arseniato di cobalto, conosciuto sotto il nome di *calce metallica* (*chaux métallique*), fondendo in un crogiuolo il solfoarseniuro di cobalto col doppio del suo peso di potassa. Si forma una scoria di solfuro di potassio con solfuri di ferro, d'arsenico, di rame ecc. Resta in fondo del crogiuolo il puro arseniuro di cobalto; questo si fonde ancora una volta con potassa perchè ne venga eliminato tutto il ferro. L'arseniuro di cobalto così purificato si calcina all'aria, e si converte in arseniato basico (1).

Arsenico ed Idrogeno.
Gas idrogeno arsenicato od Arseniuro d'idrogeno.
AsH^3=973,5.

§. **1009.** — L'arsenico forma due composti coll'idrogeno: uno solido, l'altro gasoso; il primo, di composizione ignota, è una sostanza fioccosa di colore bruno. Si forma in parecchi casi; ad esempio quando s'immerge una lastra di zinco entro una soluzione debole di acido arsenioso nell'acido cloridrico.

§. **1010.** — Più che la precedente è importante a conoscersi la combinazione gasosa dell'arsenico coll'idrogeno.

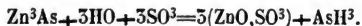
Si genera questo corpo gasoso allorchè si fa reagire acido cloridrico sopra l'arseniuro di stagno (Sn^3As), ottenuto fondendo insieme 1 parte d'arsenico e 3 parti di stagno. 3 eq. d'acido cloridrico reagiscono sopra 1 eq. d'arseniuro di stagno, onde emergono 3 eq. di protocloruro di stagno ed 1 eq. d'arseniuro d'idrogeno

$$Sn^3As + 3HCl = 3SnCl + AsH^3.$$

(1) L'acido arsenico si combina con molti altri ossidi metalli, cogli ossidi cioè di niccolo, di ferro, di piombo, di rame; i composti che risultano hanno poca importanza pel chimico tecnico. Alcuni costituiscono specie mineralogiche, delle quali si troveranno le descrizioni nei trattati di mineralogia.

Il gas medesimo si ottiene trattando con acido solforico allungato con 3 volte il suo peso d'acqua, una lega d'arsenico e zinco, preparata fondendo insieme in una storta parti eguali di zinco ed arsenico.

La reazione è analoga alla precedente, e si rappresenta dall'equazione

$$Zn^3As + 3HO + 3SO^3 = 3(ZnO,SO^3) + AsH^3.$$

Ogni qualvolta si fa reagire acido solforico o cloridrico sopra ferro, o zinco, contenenti arsenico, ogni qualvolta puri essendo i metalli, l'acido cloridrico o solforico contengono composti arsenicali riducibili dall'idrogeno nascente, l'idrogeno che si conseguisce contiene arseniuro d'idrogeno.

Tutti i metodi che furono consigliati per la preparazione dell'arseniuro d'idrogeno, forniscono questo composto impuro, misto cioè con gas idrogeno libero. Ciò nullameno si riconobbe che questo gas si compone in 100 parti da

Arsenico	96,15
Idrogeno	3,85
	100,00

Onde si argomenta che esso si compone di 1 eq. d'arsenico e 3 eq. d'idrogeno.

§. **1011.** — L'arseniuro d'idrogeno è gasoso alla temperatura ordinaria; si liquefa a —30, ha densità =2,695, ha odore spiacevole, agliaceo: è neutro; si scioglie in 5 volte il suo volume d'acqua, ed in più forte proporzione nell'olio di trementina, con cui reagendo forma un precipitato bianco. Il calore lo decompone in idrogeno puro ed arsenico metallico: l'elettricità lo decompone essa pure. È combustibile, e brucia con fiamma biancastra, con produzione d'acqua e d'acido arsenioso, e deponendo arsenico metallico. Il cloro, il bromo, il iodio, lo decompongono prontamente, prendendone l'idrogeno ed isolandone l'arsenico metallico. La decomposizione operata dal cloro è pericolosa, poichè facilmente si accompagna con detonazione del miscuglio. È l'arseniuro d'idrogeno sommamente velenoso; respirato anche in poca quantità, può produrre la morte.

Il solfo, il fosforo, lo stagno, il potassio, il sodio, decompongono

l'arseniuro d'idrogeno prendendone l'arsenico ed isolando l'idrogeno puro. Reagendo sui sali d'argento questo gas si decompone, e riduce l'argento.

Quando si accende un getto di gas arseniuro d'idrogeno che esce da un tubo affilato in punta, e sovra la fiamma si pone un corpo bianco e freddo quale è un pezzo di porcellana, in breve tempo si osserva coperta d'una macchia metallica nero-brillante la superficie su cui cadeva la fiamma. Una piccola quantita d'arseniuro d'idrogeno misto all'idrogeno puro, basta a comunicare a questo la proprietà di dar macchie metalliche quando si procede al succennato sperimento.

L'arseniuro d'idrogeno condotto per un tubo di vetro di piccol diametro che si scaldi a calore rosso in un tratto della sua lunghezza, vi si decompone perdendo arsenico, il quale ridotto allo stato metallico si depone nella parete interna del tubo, e forma un anello poco lontano dal tratto riscaldato. Ricordiamo che similmente si comporta l'antimoniuro d'idrogeno. Con opportune ricerche analitiche si possono poi distinguere le macchie e gli anelli metallici d'arsenico da quelli formati dall'antimonio.

Le cose dette intorno all'arseniuro d'idrogeno basteranno a far conoscere come le reazioni che lo producono, e quelle alle quali esso va soggetto, servano al chimico quando egli cerca di discoprire la presenza dell'arsenico, sia in un acido minerale (solforico, cloridrico), sia in un metallo (stagno, zinco ecc.).

Arsenico e Solfo.

§. **1012.**—L'arsenico ed il solfo si uniscono in molte proporzioni. Si conoscono cinque solfuri dei quali diamo tosto la formola:

1° il sottosolfuro . . . . As^6S
2° il bisolfuro . . . . $As\,S^2$
3° il trisolfuro. . . . . $As\,S^3$
4° il pentasolfuro . . . . $As\,S^5$
5° il persolfuro . . . . : . . $As\,S^{18}$

Di questi composti il primo e l'ultimo non hanno importanza per le arti.

BISOLFURO D'ARSENICO. $AsS^2=1336$.

§. **1013.**—Questo corpo prende in commercio il nome di *Realgar*, di *rubino d'arsenico*, di *vetro d'arsenico rosso*, *solfo rosso dei volcani*.

È sostanza che non ha splendore metallico, rossa di colore; ridotta in polvere è gialla-ranciata; ha densità $=3,6$; cristallizza in prismi romboidali; s'incontra spesso in masse formate di molti cristalli accozzati insieme, od in masse compatte. Accompagna questo minerale i filoni metalliferi d'argento, di piombo, di cobalto: si rinviene pure nelle solfatare e nei crateri dei volcani.

Si prepara artificialmente scaldando un miscuglio di 1 eq. d'arsenico (936) e 2 eq. di solfo (400).

È inoltre il bisolfuro d'arsenico uno dei prodotti del trattamento metallurgico dei minerali solfo-arseniferi.

Il bisolfuro d'arsenico è di colore talvolta bruno-rosso, talvolta rosso di sangue; scaldato si fa più scuro di tinta: a temperatura non molto elevata si fonde, quindi si volatilizza, e si sublima.

Si compone questo solfuro in 100 parti di

Arsenico	70,06
Solfo	29,94
	100,00

dal che si deduce che esso risulta dalla combinazione di 1 eq. d'arsenico e 2 eq. di solfo. La sua formola è AsS^2.

§. **1014.**—Il bisolfuro d'arsenico, come i composti suoi congeneri, dei quali parleremo in appresso, scaldato in contatto dell'aria si accende, e brucia con fiamma azzurrognola, con produzione d'acido solforoso e di acido arsenioso. Insolubile nell'acqua e nell'alcool, si discioglie in una soluzione di un solfuro alcalino, comportandosi come un solfuro elettro-negativo. La potassa lo decompone togliendone solfo e convertendolo in sottosolfuro (As^2S); generando in pari tempo un solfuro doppio d'arsenico e potassio solubile.

Come i solfuri suoi congeneri, il bisolfuro d'arsenico si decompone quando si scalda con calce viva in un tubo di vetro a calore rosso. La calce s'impadronisce del solfo; l'arsenico vien posto in libertà e si sublima nel tubo.

Il bisolfuro d'arsenico è una delle materie coloranti che s'impiegano nella pittura ad olio, e fornisce tinte giallo-ranciate, le quali tuttavia vanno soggette ad impallidire (1).

Il bisolfuro d'arsenico in presenza di una base alcalina opera come corpo riducente; un misto di bisolfuro d'arsenico e soluzione di potassa caustica, a cui siasi aggiunto indaco in polvere, si decolora bentosto; l'indaco si discioglie.

La soluzione di bisolfuro d'arsenico in un liquido alcalino può servire a modo di bagno di tintura, in cui s'immergono tele preparate con mordenti metallici, dai quali si generano varii e diversi colori.

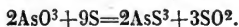
2 parti di *realgar*, 24 parti di nitro e 7 parti di fiori di solfo, danno un miscuglio che toccato con un carbone incandescente, si accende e brucia con fiamma e luce bianca abbagliante. Questo miscuglio spande nocivi vapori d'acido arsenioso.

Trisolfuro d'arsenico. $AsS^3=1536$.

§. **1015.** — Questo solfuro, chiamato pure *orpimento*, si ottiene artificialmente quando si fa reagire l'acido solfidrico sopra una soluzione d'acido arsenioso. In tal caso i due corpi scambiano componenti giusta l'equazione seguente:

$$AsO^3+3HS=AsS^3+3HO.$$

Si ottiene per via secca il trisolfuro d'arsenico facendo reagire in un apparecchio distillatore, ed in proporzioni convenienti, sia arsenico metallico, sia acido arsenioso con solfo. Il miscuglio d'acido arsenioso e solfo, fornisce acido solforoso e trisolfuro

$$2AsO^3+9S=2AsS^3+3SO^2.$$

Questo solfuro d'arsenico si trova in natura, e si designa dai mineralogi coi nomi di *orpimento*, *arsenico solforato giallo*, *auripigment*: ha densità $=3,48$. Si trova ora cristallizzato (in prismi romboidali obliqui), ora in masse lamellari, ora in grani od in piccoli globicini

(1) I Francesi chiamano questo colore *orpin rouge*.

(orpimento oolitico), ora in masse compatte o terrose, come il *realgar* esso accompagna i filoni metalliferi.

100 parti di questo solfuro contengono

Arsenico	60,94
Solfo	39,06
	100,00

esso adunque si compone di 1 eq. d'arsenico e 3 eq. di solfo (AsS^3).

§. **1016.** — Come il *realgar*, è l'orpimento solido alla temperatura ordinaria: scaldato in vaso chiuso si fonde dapprima, quindi si converte in vapori, e si sublima senza alterazione. Il suo colore è giallo-dorato; sotto l'azione del calore prende tinta più fosca. Scaldato all'aria brucia con fiamma azzurra, e producendo acido solforoso ed acido arsenioso. È alquanto solubile nell'acqua, specialmente se ottenuto per via umida. Si combina coi solfuri alcalini comportandosi come un acido, e con essi forma solfuri doppi denominati *solfoarseniti di solfuri alcalini*; perciò venne detto *acido solfoarsenioso*. Si combina inoltre cogli alcali fissi e coll'ammoniaca generando prodotti solubili: si discioglie nei carbonati alcalini discacciandone l'acido carbonico.

La solubilità del trisolfuro d'arsenico nei solfuri alcalini ci spiega come nelle soluzioni d'acido arsenioso i solfuri suddetti non producano precipitato: se però alla soluzione d'acido arsenioso si aggiunge acido cloridrico, la soluzione d'un monosolfuro alcalino vi genera il precipitato: perciocchè il monosolfuro è decomposto dall'acido cloridrico in cloruro metallico ed acido solfidrico, che reagisce sull'acido arsenioso mutandolo in solfuro d'arsenico.

L'acido solfidrico precipita compiutamente l'acido arsenioso in trisolfuro d'arsenico quando la sua soluzione è resa acida per acido cloridrico libero.

Il trisolfuro d'arsenico si decompone e fornisce arsenico metallico quando si scalda in contatto con calce viva.

Come il *realgar*, questo solfuro s'impiega nella pittura ad olio: nell'arte tintoria si fissa talvolta il trisolfuro d'arsenico sulle tele, sciogliendolo nell'ammoniaca, immergendo nella soluzione le tele, ed esponendole all'aria: l'ammoniaca si disperde e lascia per residuo

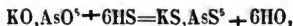
il trisolfuro d'arsenico. Precipitato sui tessuti esso può combinarsi con ossidi metallici; e da queste combinazioni si ottengono gradazioni di colori gialle-brune, delle quali si avvantaggiano i tintori.

PENTASOLFURO D'ARSENICO. AsS^5=1956.

§. **1017.** — Si prepara questo solfuro facendo reagire l'acido solfidrico con una soluzione d'acido arsenico. La reazione si esprime dalla equazione

$$AsO^5+5HS=AsS^5+5HO.$$

Si può puranche saturare d'acido solfidrico una soluzione d'arseniato di potassa, e convertirla in una soluzione di solfoarseniato di solfuro di potassio

$$KO,AsO^5+6HS=KS,AsS^5+6HO,$$

e decomporre quindi il solfoarseniato coll'aggiungervi acido cloridrico

$$KS,AsS^5+HCl=KCl+HS+AsS^5.$$

Questo solfuro, è un acido potente relativamente ai solfuri alcalini coi quali si combina facilmente (1). Reagisce cogli alcali a modo del trisolfuro d'arsenico.

Si compone il pentasolfuro d'arsenico di

Arsenico	48,35
Solfo	51,65
	100,00

Composizione che si accorda con la formola AsS^5, esprimente il composto di 1 eq. d'arsenico e 5 eq. di solfo.

Questo solfuro d'arsenico si combina coi solfuri alcalini come un acido. Il solfoarseniato di solfuro di potassio si decompone allorquando si discioglie nell'alcool, e fornisce un precipitato cristallino di persolfuro d'arsenico AsS^{18}.

(1) Quindi alcuni lo appellano acido *solfo-arsenico*.

ARSENICO E CLORO.

§. **1018.** — L'arsenico metallico si combina col cloro gasoso con elevazione di temperatura, e con fenomeni di combustione. Ne risulta un cloruro che nella composizione corrisponde all'acido arsenioso, che cioè per 1 eq. d'arsenico contiene 3 eq. di cloro. Quando è puro questo corpo è un liquido oleaginoso, incoloro, fumante all'aria: bolle a temperatura di +132°, non si solidifica a −29. I vapori che esso spande all'aria sono velenosissimi, e sono un misto di acido arsenioso e d'acido cloridrico, prodotti dal reagire del cloruro d'arsenico coll'acqua in vapore contenuta nell'aria.

Si compone il cloruro d'arsenico di

Arsenico	41,32
Cloro	58,68
	100,00

onde la sua formola $AsCl^3$.

Si genera cloruro d'arsenico quando si distilla un miscuglio d'acido solforico, cloruro di sodio (od altro cloruro), ed acido arsenioso. Il prodotto è acido cloridrico con cloruro d'arsenico. Infatti l'acido arsenioso in contatto dell'acido cloridrico concentrato si cangia in cloruro d'arsenico

$$AsO^3 + 3HCl = AsCl^3 + 3HO.$$

Da ciò si spiega come l'acido cloridrico del commercio contenga spesso cloruro d'arsenico, quando cioè a prepararlo s'impiegò acido solforico contenente acido arsenioso, quale è per lo più l'acido solforico preparato col mezzo dell'acido solforoso ottenuto dall'abbrustolamento delle piriti.

LEGHE D'ARSENICO.

§. **1019.** — L'arsenico come metallo elettro-negativo ha molta tendenza a combinarsi con altri metalli: ne nascono composti che

chiamansi *arseniuri metallici*, i quali si possono considerare come leghe in proporzioni definite. L'arsenico inoltre fa parte di alcune leghe speciali delle quali si valgono le arti. Diremo brevemente dei più importanti tra questi composti.

Si può stabilire in tesi generale che tutti i metalli anche i più molli, malleabili, duttili, uniti all'arsenico diventano fragili e duri; che l'unione dell'arsenico ad un metallo ne accresce la fusibilità; che l'arsenico sta tenacemente unito ai metalli, dai quali non si scaccia in totalità nè pel calore, nè per la torrefazione. Dal che si deduce che, in generale, l'arsenico è una delle sostanze che recano più danno ai metalli industriali, tuttochè talvolta per esso si modifichino i metalli medesimi in modo d'acconciarli ad alcune speciali applicazioni.

§. **1020**. *Arsenico* e *potassio*. — Questi due metalli si uniscono facilmente con elevazione di temperatura. La lega, posta in contatto coll'acqua, la decompone: l'idrogeno che si svolge per l'azione decomponente del potassio, genera arseniuro d'idrogeno che si mesce all'idrogeno puro, e gli comunica proprietà venefiche.

Simile a questa lega è quella di arsenico e sodio.

§. **1021**. *Arsenico* e *zinco*. — Si unisce con difficoltà l'arsenico allo zinco. La lega è grigia: disciogliendosi nell'acido cloridrico genera idrogeno ed arseniuro d'idrogeno. Parti eguali d'arsenico e zinco fuse insieme, e reagendo con acido solforico allungato, generano arseniuro d'idrogeno, misto con poco idrogeno libero.

§. **1022**. *Arsenico* e *ferro*. — Può l'arsenico unirsi in varie proporzioni col ferro. Il ferro contenente molto arsenico, perde le proprietà magnetiche. Secondo le esperienze di Karsten, l'addizione dell'arsenico al ferraccio mentre si converte in ferro, fa sì che il ferro in barre riesca duro, simile all'acciaio nella fucinazione, e dotato di poca tenacità. Il ferro arsenifero non può saldarsi col ferro. L'acciaio di cementazione unito all'arsenico perde della sua tenacità; una proporzione 1,6 $^0/_0$ di arsenico ne toglie interamente la malleabilità e la proprietà di potersi lavorare alla fucina.

Trovasi in natura l'arseniuro di ferro (FeS), con cui si prepara l'acido arsenioso nelle officine di Reichenstein in Silesia. Più frequentemente s'incontra l'arseniuro di ferro unito al solfuro di questo stesso metallo, nel minerale conosciuto sotto il nome di *Mispckel*, o *pirite bianca arsenicale;* sostanza d'aspetto metallico, di colore bianco di argento o giallo; che ha densità =6,127, che scintilla sotto il cozzo

dell'acciarino, e tramanda odore agliaceo. Scaldata in vaso chiuso essa fornisce vapore di solfuro d'arsenico. Questo minerale può considerarsi come una combinazione di 1 eq. di bisolfuro di ferro ed 1 eq. d'arseniuro giusta la formola FeS^2,FAs. Scaldato in vaso chiuso questo solfoarseniuro fornisce dapprima alquanto solfuro d'arsenico, quindi arsenico metallico. Resta come residuo il protosolfuro di ferro.

§. **1023**. *Arsenico* e *cobalto*. — L'arsenico si unisce facilmente al cobalto. L'arseniuro di cobalto è il minerale cobaltifero più comune: esso è conosciuto sotto i nomi di *smaltina*, o *cobalto arsenicale* (*Speiskobalt* od *Arsenikkobalt* dei Tedeschi). È una sostanza d'aspetto metallico, di colore grigio d'acciaio, che all'aria si fa nerognola. Cristallizza in cubi o nelle forme che derivano dal cubo; ha densità =6,35. Scaldato sul carbone al cannello dà fumi bianchi d'acido arsenioso e spande odore agliaceo; fuso alla fiamma ossidante, con vetro di borace, fornisce una perla azzurra. L'arseniuro di cobalto ora è cristallizzato, ora, e più spesso, s'incontra in masse amorfe o concrezionate. Per lo più esso è unito a ferro, rame, solfo, manganese.

Secondo Berzelius questo minerale ha composizione per lo più rappresentata dalla formola $CoAs$, talvolta da Co^2As^3.

Distillato in vaso chiuso l'arseniuro di cobalto fornisce una parte dell'arsenico che si sublima, e lascia un residuo di un arseniuro meno ricco d'arsenico.

L'arseniuro di cobalto è il minerale che s'impiega a fabbricare i vetri e gli smalti azzurri. I chimici ne estraggono il cobalto metallico.

Si trova spesso l'arseniuro di cobalto combinato col solfuro di questo stesso metallo (nella varietà bianca di smaltina). Si associa pure sovente all'arseniuro di niccolo.

§. **1024**. *Arsenico* e *niccolo*. — Trovasi in natura l'arsenico combinato col niccolo nella *niccolina*, o *niccolo arsenicale* (*Arsenik-Nickel*, o *Kupfernickel* dei Tedeschi). Minerale che si compone di 1 eq. di niccolo ed 1 eq. d'arsenico ($NiAs$), talvolta di 1 eq. di niccolo e 2 di arsenico ($NiAs^2$) (1); è sostanza di aspetto metallico, bigia, leggermente gialla, che lentamente si ossida all'aria. Ha densità =6,6 a

(1) Sembra che alcune specie d'arseniuro di niccolo abbiano composizione corrispondente alle formole Ni^2As e Ni^2As^3.

7,65. Scaldato sul carbone fornisce vapori d'arsenico. Spesso si unisce a solfuro di niccolo e costituisce un minerale detto *miniera bianca di niccolo* (*Nickelglanz*), la cui composizione si rappresenta dalla formola $\acute{N}iS^2$,NiAs. I minerali succennati sono appunto quelli dai quali si estrae il niccolo per uso delle arti (1).

Una piccola proporzione d'arsenico aggiunta al niccolo, lo rende più fusibile, senza tuttavia toglierne la malleabilità e la proprietà magnetica.

§. **1025**. *Arsenico* e *Piombo*.—Questi due metalli si uniscono facilmente: nella proporzione di 6 di piombo ed 1 di arsenico, formano una lega di colore scuro, di struttura lamellare e fragile. Una lega di 98 di piombo e 2 di arsenico è quella che si adopera per la fabbricazione della migliaruola: questa si ottiene fondendo il piombo, ed aggiungendovi alquanto acido arsenioso. Una parte dell'acido arsenioso si converte in acido arsenico, una parte si riduce ad arsenico metallico che si unisce col piombo, di cui una parte si ossida e si unisce all'acido arsenico formando arseniato di piombo. L'arseniuro di piombo più fusibile del piombo metallico, prende più facilmente la forma di gocciole perfettamente sferiche.

§. **1026**. *Arsenico* e *Stagno*. — Le leghe di stagno e di arsenico sono facili ad ottenersi, ed in proporzioni variabili: tutte sono più dure, più bianche e più sonore che non è lo stagno.

Una lega di 15 parti di stagno ed 1 parte di arsenico cristallizza in lamelle; è più fragile che lo zinco, e meno fusibile che lo stagno puro; trattata con acido cloridrico, fornisce arseniuro d'idrogeno.

Lo stagno che adoprasi nella stagnatura degli arredi da cucina o da tavola di ferro e di rame, contiene talvolta piccole quantità d'arsenico, non tali tuttavia da tornar nocevoli alla salute di chi fa uso di tali arredi.

§. **1027**. *Arsenico e Bismuto*.—Difficilmente si uniscono questi due metalli; 1 parte d'arsenico si può unire con 16 parti di bismuto; se si tenta di ottenere una lega più ricca d'arsenico, il calore della fusione ne discaccia l'eccedente proporzione di questo metallo, e si ottiene per residuo la lega di 16 parti di bismuto ed 1 di arsenico.

(1) Il Piemonte possiede una miniera assai ricca di niccolo arsenicale e cobalto arsenicale nella valle di Usseglio. Di questo stesso minerale s'incontrarono vene nella valle attigua d'Ala.

Il bismuto che si trova in commercio è spesso unito a piccole tracce d'arsenico.

§. **1028**. *Arsenico* e *rame*. — Quando si fondono insieme in un crogiuolo pesi eguali di rame in limatura e di arsenico metallico, si ottiene una lega bianca chiamata *tombacco bianco*, *argent haché*. Una parte dell'arsenico si sviluppa allo stato di vapore. È mestieri che la mistura di rame ed arsenico sia protetta dall'aria per mezzo di un fondente vetroso, o di sale marino. Egualmente si ottiene questa lega fondendo in un crogiuolo, e con un fondente vetroso, un miscuglio di rame metallico diviso in granaglia, acido arsenioso e carbone destinato a ridurre questo in arsenico metallico.

La lega ha un colore bianco-giallognolo, e tanto più volgente al giallo, quanto maggior copia d'arsenico si disperse nella fusione. È più dura e più fusibile del rame puro, si altera all'aria, e si oscura alla superficie: calcinata all'aria perde in gran parte l'arsenico, ritenendone tuttavia sempre una sensibile proporzione. Prima che comune diventasse l'uso del *packefong*, era questa una lega assai spesso usata per far candelieri, fibbie, ornamenti da vetture e da bardature di cavalli ecc. (1).

§. **1029**. *Arsenico* ed *antimonio*. — Si possono facilmente unire questi metalli in lega, fondendoli insieme in proporzioni variabili. Le leghe sono fragili, dure, fusibili a bassa temperatura.

Un composto d'arsenico ed antimonio si trova in natura nell'arseniuro d'antimonio, od *antimonio arsenifero*, la cui composizione non è ben definita. Frequentemente l'antimonio del commercio si associa all'arsenico.

Arsenico, antimonio e solfo, si trovano ad un tempo combinati col rame, col ferro, coll'argento, nel *rame grigio*.

§. **1030**. — Come appendice a quanto abbiam detto intorno alle leghe delle quali fa parte l'arsenico, ne accenneremo alcune impiegate nelle arti, e di composizione più complessa.

La lega usata per gli specchi metallici in Inghilterra si compone di rame 6 parti, stagno 2 parti, arsenico 1.

Edwards consigliò per lo stesso uso una lega di rame 32 parti,

(1) L'arsenico, il solfo e l'antimonio insieme col rame, col ferro e l'argento ecc. in proporzioni variabili, costituiscono minerali complessi, quali sono la polibasite, la panabase o rame grigio.

stagno da 15 a 16 parti, ed una piccola addizione d'arsenico (presso a poco 2 p.); essa è capace di bella pulitura, e riflette ottimamente la luce. Se si accresce la proporzione dello stagno essa prende una tinta azzurrognola. Per ottenere questa lega è d'uopo fondere insieme dapprima il rame e lo stagno, e colare la massa in granaglia nell' acqua (la sua densità è =8,78). La lega così ottenuta si sottopone ad una seconda fusione, e poco prima che si coli nelle forme vi si aggiunge l'arsenico, il quale, se si operasse altrimenti, si volatilizzerebbe in parte. La densità di questa lega è =8,89.

Una troppo grande proporzione d'arsenico darebbe una lega che si guasterebbe all'aria.

Un'altra lega per gli specchi metallici si compone di rame 32, ottone 4, stagno 16 $^1/_2$, arsenico 1 $^1/_4$.

Cromo. Cr=328.

§. **1031.** — Fu il cromo scoperto da Vauquelin nel 1797, nel piombo rosso di Siberia, o cromato di piombo.

Si può ottenere dall'ossido di cromo riducendolo a temperatura elevatissima (rosso-bianco) col mezzo del carbone, o dal cloruro di cromo decomponendolo col potassio.

Preparato col mezzo dell'ossido e del carbone, il cromo si presenta od in un regolo fuso, od in massa agglutinata. È bianco-bigio, è duro a segno di rigare il vetro, ed è suscettibile di bella pulitura, ha densità =5,90; è magnetico, non decompone l'acqua: alla temperatura ordinaria non si ossida pel contatto dell'aria; al rosso scuro è capace di unirsi all'ossigeno e forma sesquiossido. Gli acidi non lo aggrediscono che difficilmente. La presenza degli alcali favorisce la sua combinazione coll'ossigeno. Scaldato con nitrato o clorato di potassa, si acidifica prontamente e genera cromato di potassa.

Il cromo ottenuto dalla decomposizione del cloruro differisce alquanto da quello che è ridotto dal carbone, esso è facilmente intaccato dagli acidi, nitrico, cloridrico, solforico; è una polvere grigia, compressibile dal brunitoio e che prende sotto questo strumento un bel

splendore metallico. Pare che il cromo ridotto dal carbone sia modificato nelle sue proprietà dalla presenza di alquanto carbonio.

Il cromo non ha impiego nelle arti allo stato metallico (1).

Cromo ed Ossigeno.

§. **1032.** — Si conoscono 6 gradi d'ossigenazione del cromo, cioè 4 ossidi e 2 acidi, ecco la serie di questi composti:

Protossido di cromo	$Cr\,O$
Deutossido di cromo	Cr^3O^4
Sesquiossido di cromo	Cr^2O^3
Biossido di cromo.	$Cr\,O^2$
Acido cromico	$Cr\,O^3$
Acido percromico	Cr^2O^7

Di tutti questi composti ossigenati, due soli hanno importanza per le arti e sono il sesquiossido di cromo e l'acido cromico (2).

Sesquiossido di cromo. Cr^2O^3=956.

§. **1033.** — Trovasi in natura nel regno minerale il sesquiossido di cromo, chiamato dai mineralogi *ossido di cromo*, *cromo ossidato*,

(1) Il cromo è uno dei metalli che più spesso s'incontrano nelle pietre meteoriche (aeroliti).

(2) Il protossido di cromo è basico, ma instabile, e quando si isola decompone l'acqua e si cangia in deutossido.

Il deutossido corrisponde all'ossido rosso di manganese ed all'ossido magnetico di ferro. Può considerarsi come un composto di sesquiossido e di protossido $Cr^3O^4=CrO,Cr^2O^3$. Il biossido CrO^2 si può considerare come un composto di sesquiossido di cromo e d'acido cromico ($3CrO^2=Cr^2O^3,CrO^3$). Non sono questi i primi esempi d'*ossidi salini*, nei quali due ossidi dello stesso metallo si uniscono insieme in un solo composto.

ocra di cromo. È una sostanza verde, terrosa, infusibile di per sè al cannello, e che fusa col vetro di borace (biborato di soda), fornisce una perla di bel colore verde. La sua composizione in 100 parti si rappresenta da

Cromo	68,62
Ossigeno	31,38
	100,00

onde si deduce che in esso 2 eq. di cromo si uniscono a 3 eq. d'ossigeno. La formola di quest'ossido è Cr^2O^3 (1).

A preparare artificialmente il sesquiossido di cromo si può procedere per molte vie, delle quali alcune lo forniscono anidro, altre allo stato d'idrato; ne accenneremo le principali.

Il sesquiossido di cromo anidro si ottiene:

1° Calcinando in un crogiuolo di platino, il cromato d'ossido di mercurio; si svolgono ossigeno e mercurio metallico, e resta come residuo l'ossido di cromo.

2° Calcinando l'idrato di sesquiossido di cromo. L'acqua si separa dall'ossido e si disperde.

3° Scaldando bicromato di potassa con solfo

$$KO,2CrO^3 + S = KO,SO^3 + CrO^3 \ (2).$$

4° Calcinando un miscuglio di 3 parti di bicromato di potassa e 2 parti di sale ammoniaco. Si formano cloruro di potassio, e sesquiossido di cromo; si svolgono acqua ed azoto.

5° Calcinando cromato di potassa in un crogiuolo brascato: si forma sesquiossido di cromo e carbonato di potassa. La massa si liscivia per esportarne il carbonato di potassa.

6° Calcinando semplicemente il bicromato di potassa a calore rosso-bianco; una parte dell'acido cromico si decompone, perde os-

(1) Questa formola è sanzionata dall'analogia sorprendente che unisce il sesquiossido di cromo coll'allumina e col sesquiossido di ferro.

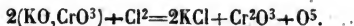
(2) L'acido cromico CrO^3 si combina in due proporzioni colla potassa, siccome vedremo fra poco; esso forma un cromato neutro ed un bicromato. Il primo ha la formola KO,CrO^3, il secondo $KO,2CrO^3$.

sigeno, e si converte in ossido di cromo: il bicromato si converte in cromato neutro

$$2(KO,2CrO^3)=2(KO,CrO^3)+Cr^2O^3+3O.$$

L'ossido di cromo si conseguisce in piccoli cristalli.

7° Scaldando cromato di potassa neutro in una corrente di gas cloro. La reazione è accompagnata da sviluppamento di gas ossigeno. Il potassio si cangia in cloruro. L'acido cromico perde ossigeno e si converte in ossido di cromo

$$2(KO,CrO^3)+Cl^2=2KCl+Cr^2O^3+O^5.$$

L'ossido si ottiene in cristalli duri od in pagliuole brillanti di bel colore verde.

8° Calcinando in un crogiuolo 4 parti di bicromato di potassa ed 1 parte d'amido. La massa residua si liscivia per separarne il carbonato di potassa prodotto. Il residuo, che è ossido di cromo, si calcina una seconda volta, con che lo si ottiene colorato in bel verde (serve per la pittura sul vetro e sulla porcellana).

9° Calcinando cromato d'ammoniaca si ha sviluppamento d'azoto e di vapore acquoso; il residuo è ossido di cromo.

Coi procedimenti summenzionati si ottiene il sesquiossido di cromo anidro.

Quando vuolsi preparare il sesquiossido di cromo idratato si può procedere nei seguenti modi:

1° Precipitando con potassa una soluzione di un sale a base di sesquiossido di cromo. Il precipitato che così si conseguisce è solubile in un'eccedenza di potassa o di soda caustica, non così nell'ammoniaca.

2° Facendo bollire una soluzione di bicromato di potassa a cui siasi aggiunto potassa e solfo in polvere; in questa reazione formasi solfuro di potassio il quale, come corpo grandemente ossidabile, opera sull'acido cromico sottraendone ossigeno, e convertendolo in sesquiossido di cromo.

§. **1034.** — Il sesquiossido di cromo è basico, e si combina cogli acidi formando sali, dei quali alcuni verranno studiati tra poco.

Questi sali hanno una particolare proprietà di presentarsi colorati in diverse guise secondo il modo col quale si prepararono, e specialmente secondo la temperatura a cui andarono soggetti; così essi ora

sono di colore verde smeraldo, ora si tingono in violaceo od in rosso.

L'idrato di sesquiossido di cromo precipitato dai suoi sali verdi, e seccato alla temperatura ordinaria, si compone in 100 parti di

Ossido di cromo	45,94
Acqua	54,06
	100,00

Esso pertanto contiene per 1 eq. d'ossido 10 eq. d'acqua, ed ha la formola $Cr^2O^3,10HO$.

Gl'idrati d'ossido di cromo non hanno sempre lo stesso colore: al colore loro corrisponde un colore speciale dei sali dai quali essi provengono. Questi ora hanno una tinta verde, ora una violacea, ora una gradazione in rosso carmino (1).

L'idrato d'ossido di cromo si unisce facilmente cogli alcali, potassa, soda: la soluzione si decompone pel calore, od anche spontaneamente, e fornisce un ossido idratato di bel colore verde, insolubile nella potassa e nella soda, e la cui formola è $Cr^2O^3,9HO$.

L'idrato che si ricava dai sali di cromo violacei si scioglie facilmente negli alcali.

Gl'idrati di sesquiossido di cromo, scaldati a temperatura tra +200° e +250°, perdono l'acqua combinata, e si fanno neri assorbendo ossigeno, e convertendosi in biossido CrO^2; poi per più forte riscaldamento, perdono l'ossigeno acquistato, e si cangiano in sesquiossido ($2CrO^2=Cr^2O^3+O$).

Il sesquiossido di cromo anidro, preparato a non molto elevata temperatura, è insolubile nell'acqua, ma si discioglie facilmente negli acidi. Scaldato a rosso scuro esso mostra un fenomeno particolare di incandescenza, mentre, senza mutare la sua composizione, soffre

(1) Secondo recenti osservazioni di Lefort, il sesquiossido di cromo può formare 4 idrati, dei quali le formole sono

$Cr^2O^3,5HO$
$Cr^2O^3,6HO$
$Cr^2O^3,7HO$
$Cr^2O^3,9HO$.

I due primi sono verdi di colore, ed insolubili negli alcali; il terzo è bigio, il quarto è violaceo.

tuttavia un cangiamento essenziale nel suo modo di reagire cogli acidi, nei quali esso si discioglie con molta difficoltà.

Il sesquiossido di cromo non è ridotto dall'idrogeno, e si riduce solo con molta difficoltà dal carbonio. Il solfo non lo altera; il solfuro di carbonio ad elevatissima temperatura lo cangia in solfuro di cromo.

Sotto l'influenza del calore, i corpi vetrosi disciolgono il sesquiossido di cromo e si tingono in verde.

L'ossido di cromo scaldato in contatto di un alcali (potassa, soda, calce) e dell'aria, si ossida a segno da convertirsi in acido cromico, il quale si unisce coll'alcali e forma un cromato.

L'ossido di cromo si trova in natura combinato col sesquiossido di ferro, e con allumina, talvolta pure con silice, allumina, ed ossido di manganese nel minerale chiamato *ferro cromato*, (*eisencrome*) (1). Sostanza nera dotata di splendore metallico, che cristallizza in ottaedri regolari; che non è attratta dalla calamita. La sua densità è =4,498, ha durezza maggiore di quella del vetro, minore di quella del feldspato. È infusibile al cannello; scaldata con nitrato di potassa, o con potassa caustica in contatto dell'aria, fornisce cromato di potassa. Questo minerale può considerarsi come un cromito di sesquiossido di ferro e d'allumina in proporzioni variabili; si trova frequente nella Siberia, in Inghilterra, in America (nel Connecticut, Baltimore ecc.). È questa la materia prima col cui mezzo si prepara il bicromato di potassa che si versa in commercio per uso delle arti.

§. 1035. — L'ossido di cromo è impiegato come materia colorante nella pittura ad olio sotto il nome di *verde di cromo* od *ocra di cromo*. Si adopera nella pittura sulla porcellana, nella colorazione dei vetri ecc.

L'ossido di cromo serve alla preparazione di diversi sali dei quali esso è la base: questi poi si adoprano nell'arte tintoria allo scopo di fissare sui tessuti l'ossido di cromo, il quale ora vi fa le parti di materia colorante, ora quella di mordente per la produzione, o la fissazione, o la modificazione di alcune sostanze coloranti.

(1) Secondo alcuni trovasi nel ferro cromato l'ossido di cromo Cr^2O^3 unito al protossido di ferro FeO.

Acido cromico. CrO^3=628.

§. **1036.** — Allorquando si scalda l'ossido di cromo (Cr^2O^3) in contatto di un alcali caustico (potassa o soda), ed in guisa che l'aria abbia accesso al miscuglio, si ottiene un cromato della base alcalina. L'ossido assorbe ossigeno e si converte in acido cromico CrO^3, che si unisce alla base, la cui presenza determina l'acidificazione del cromo.

A preparare l'acido cromico puro si può procedere in diverse guise; i due metodi seguenti sono i più facili a porsi in pratica.

Si fa una soluzione satura di bicromato di potassa, alla temperatura di +40° o +50°. Alla soluzione si aggiunge a poco a poco una volta e mezzo il suo volume d'acido solforico a 66 gradi. Il miscuglio si scalda spontaneamente, e prende un colore rosso intenso; abbandonato a lento raffreddamento si riempie di cristalli prismatici sottili, che sono d'acido cromico isolato. L'acido solforico si unisce alla potassa del bicromato, e forma bisolfato di potassa che resta sciolto. Compiuto il raffreddamento si decanta il liquido acido, ed i cristalli si raccolgono con una lamina di platino e si collocano sopra un corpo assorbente ed inalterabile dal contatto dell'acido solforico (una lastra di porcellana cotta, ma non ancora smaltata, *porcelaine dégourdie* dei Francesi, od un mattone ben pulito). L'acido solforico onde sono imbevuti i cristalli d'acido cromico è quasi assorbito per intero. Si scioglie nell'acqua l'acido cromico così ottenuto, poi vi si aggiunge soluzione di bicromato di barità fin tanto che più non si ottenga precipitato di solfato di barita; si abbandona il liquido al riposo, e quando il solfato di barita si è interamente raccolto in fondo al vaso, lo si decanta, e si colloca nel vuoto della macchina pneumatica sopra un vaso contenente acido solforico. Coll'evaporazione dell'acqua si ottengono cristalli d'acido cromico puro. In questa operazione è necessario che l'acido solforico non contenga nè acido solforoso, nè materie organiche; quello e queste ridurrebbero a sesquiossido di cromo una parte dell'acido cromico. La soluzione d'acido cromico, dev'essere collocata in luogo dove non venga tocca da vapori di sostanze organiche, le quali tutte lo altererebbero.

Si può pure preparare acido cromico facendo reagire 1 parte di cromato di piombo (giallo di cromo) con 2 parti d'acido solforico. La reazione vuole essere lenta, e fatta a temperatura ordinaria : la massa

che si ottiene (misto di solfato di piombo e d'acido cromico) si tratta con poca acqua, la quale scioglie l'acido cromico: la soluzione si evapora nel vuoto della macchina pneumatica finchè fornisca cristalli.

I cristalli d'acido cromico contengono acqua combinata, la quale per moderato calore ne può essere discacciata.

§. **1037.** — Si compone l'acido cromico anidro di 1 eq. di cromo =328 e 3 eq. d'ossigeno =300; la sua formola è pertanto CrO^3; esso contiene in 100 parti

Cromo	52,23
Ossigeno	47,77
	100,00

I cristalli d'acido cromico sono sommamente solubili nell'acqua, e si fanno liquidi per la sola esposizione all'aria umida: scaldati si struggono, e tosto si decompongo somministrando ossigeno, e facendosi splendenti di luce vivissima; essi si convertono in sesquiossido di cromo verde.

La soluzione d'acido cromico nell'acqua è colorata in rosso-giallo; essa si decompone lentamente sotto l'influenza della luce solare, somministra ossigeno, e fornisce un composto d'acido cromico, e sesquiossido di cromo, che si precipita. I cristalli d'acido cromico si sciolgono pure nell'alcool. La soluzione si altera prontamente per l'azione del calore e della luce; l'acido cromico si converte in ossido di cromo; l'ossigeno s'impiega ad ossidare l'alcool.

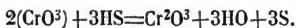
Se sopra acido cromico in cristalli si versa alcool anidro a gocce, questo s'infiamma: l'acido si fa incandescente, il residuo è ossido di cromo. La combustione dell'alcool dipende dalla rapida combinazione dell'ossigeno cogli elementi che lo compongono.

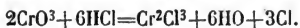
L'acido cromico scaldato con acido solforico concentrato si decompene in ossigeno che si svolge, ed in ossido di cromo che si combina coll'acido solforico, e genera solfato d'ossido di cromo.

Se in una soluzione d'acido cromico si fa pervenire una corrente d'acido solforoso, si conseguisce una soluzione verde in cui trovasi acido cromico non decomposto, combinato con sesquiossido di cromo, ed acido solforico.

Una corrente d'acido solfidrico reagendo sopra una soluzione di

acido cromico ne precipita ossido di cromo e solfo. La riduzione si opera dall'idrogeno dell'acido solfidrico

$$2(CrO^3)+3HS=Cr^2O^3+3HO+3S.$$

L'acido cromico reagendo con acido cloridrico si decompone, cedendo il suo ossigeno all'idrogeno dell'acido cloridrico, convertendosi in cloruro di cromo, e somministrando cloro libero

$$2CrO^3+6HCl=Cr^2Cl^3+6HO+3Cl.$$

Perciò un miscuglio d'acido cromico e d'acido cloridrico discioglie l'oro a modo dell'acqua regia.

Tutte queste reazioni ci rappresentano l'acido cromico siccome un corpo ricco d'ossigeno, e che facilmente lo cede alle materie con esso reagenti, e che per ciò riesce capace di produrre in queste le alterazioni le più profonde e rilevanti.

L'acido cromico non si adopera mai nelle arti allo stato d'isolamento, sibbene unito alla potassa nel cromato neutro e nel bicromato di potassa. Anche allorquando è unito a questa base esso conserva ancora l'indole sua di corpo ossidante, la quale poi grandemente si fa manifesta quando un acido più di lui potente venga a porlo in libertà. Un misto di bicromato di potassa e d'acido solforico opera egualmente che una soluzione di puro acido cromico.

L'acido cromico unendosi a parecchi ossidi metallici forma sali speciali, nei quali generalmente si pregia un colore vivace, ond'essi prestano sussidii alle arti della pittura, della tintura ed impressione delle tele ecc.

Acido Cromico e Potassa.

§. **1038.** — L'acido cromico si combina in tre distinte proporzioni colla potassa, e genera tre sali: il cromato neutro KO,CrO^3, il bicromato $KO,2(CrO^3)$, ed il tricromato $KO,3(CrO^3)$. Quest'ultimo non ha utilità per le arti.

Cromato neutro di Potassa. KO,CrO^3=1217.

§. **1039**. — Questo sale si forma ogniqualvolta si scalda a calore rosso un miscuglio di potassa caustica e d'un ossido qualunque del cromo (per lo più è il sesquiossido che a tal uopo si adopera). In presenza della base energica il sesquiossido di cromo attrae dall'aria l'ossigeno necessario alla sua acidificazione, e si converte in acido cromico, che si unisce alla potassa. La massa che in tal modo si ottiene, sciolta nell'acqua, è cromato di potassa con eccedenza di base.

Egualmente e più prontamente si genera cromato di potassa, quando si fanno reagire insieme sesquiossido di cromo e nitrato di potassa. L'ossigeno che acidifica il cromo, è in tal caso somministrato dal nitrato di potassa, il quale fornisce pure la base del nuovo sale.

Con questi procedimenti non si conseguisce cromato di potassa puro. Quando vuolsi preparare questo sale, si ricorre al bicromato $KO,2CrO^3$, a cui, sciolto nell'acqua, si aggiunge carbonato di potassa o potassa caustica tanto che basta per convertirlo totalmente da sale acido in sale neutro. Vedremo tra poco che nel bicromato di potassa si contiene 31,92 % di potassa. Se prendesi pertanto una quantità di bicromato di potassa =100, e scioltala nell'acqua, vi si aggiunge una quantità d'idrato di potassa o di carbonato di potassa, che contenga 31,92 di questa base, il liquido, da giallo ranciato quale esso era, diventa di colore giallo-canarino pallido (tal'è il colore del cromato di potassa neutro), e sottoposto ad opportuna concentrazione fornisce cristalli di cromato neutro KO,CrO^3.

§. **1040**. — Questo sale si compone in 100 parti da

Potassa	48,40
Acido cromico	51,60
	100,00

in esso 1 eq. di potassa è saturato da 1 eq. d'acido cromico. Esso ha reazione alcalina, cristallizza in prismi retti, romboidali, trasparenti, anidri, inalterabili all'aria, solubili nell'acqua, a cui comunicano la loro tinta giallo-chiara, ma ancora sensibile in una soluzione che con-

tenga 1 parte di sale in 40000 parti d'acqua. Ha sapore amaro spiacevole; è velenoso anche a piccole dosi. È fusibile a debole calore rosso, ed inalterabile pel calore.

Questo sale decomponendo altri sali metallici, fornisce cromati insolubili dei quali alcuni sono impiegati nelle arti.

Bicromato di potassa. $KO,2CrO^3$=1845.

§. **1041.** — Si ottiene bicromato di potassa soprasaturando una soluzione di cromato neutro di potassa con acido solforico o nitrico. Quando il liquido ha acquistata una reazione acida sensibile, si evapora e si concentra per modo che col raffreddamento se ne separi il bicromato di potassa. I cristalli così ottenuti si purificano col ridiscioglierli e ricuperarli nuovamente per opportuna concentrazione della soluzione. Il solfato od il nitrato di potassa restano nelle acque madri.

Egli è in questa guisa che si prepara in grande il bicromato di potassa del commercio, fondendo cioè ferro cromato con nitrato di potassa, disciogliendo la massa salina con acqua, soprasaturando la soluzione con acido solforico o nitrico, filtrandola, e quindi evaporandola, perchè col raffreddamento vi si formino cristalli.

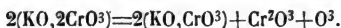
§. **1042.** — Il bicromato di potassa cristallizza in prismi quadrilateri od in tavole rettangolari, che si possono ottenere facilmente di ragguardevole volume; ha colore rosso-ranciato vivace, i cristalli sono trasparenti: essi non contengono acqua d'idratazione. La loro composizione in 100 parti si rappresenta da

Potassa	31,92
Acido cromico	68,08
	100,00

onde la sua formola $KO,2(CrO^3)$ esprimente la combinazione di 1 eq. di potassa con 2 eq. d'acido cromico.

Questo sale ha sapore amaro metallico, è solubile in 10 volte il suo peso d'acqua a freddo, ed è assai più solubile nell'acqua bollente; perciò se ne separa in cristalli pel raffreddamento: esso è in-

solubile nell'alcool. I suoi cristalli sono inalterabili all'aria; scaldati si convertono in un liquido, il quale col raffreddamento si rappiglia in una massa amorfa, ranciata, trasparente nelle sue parti più sottili, che abbandonata a sè si fa opaca, e si converte in una congerie di piccoli cristallini, i quali hanno la forma di quelli che si ottengono per via umida. A temperatura grandemente elevata il bicromato di potassa si decompone in cromato neutro ed in sesquiossido di cromo perdendo ossigeno:

$$2(KO,2CrO^3)=2(KO,CrO^3)+Cr^2O^3+O^3.$$

Dal che si comprende che ogni equivalente di bicromato di potassa =1845 fornisce 3 eq. d'ossigeno =300.

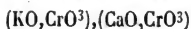
Il bicromato di potassa deve adunque considerarsi come un corpo ossidante: e difatto esso si comporta come tale nelle sue reazioni. Così il bicromato di potassa fuso con solfo si converte in solfato di potassa e sesquiossido di cromo. Scaldato con carbone si cangia in carbonato di potassa e sesquiossido di cromo. Una tela bagnata di soluzione di bicromato di potassa, quindi asciugata, si accende come l'esca per via d'una scintilla dell'acciarino, perciocchè il bicromato fornisce l'ossigeno alla materia combustibile.

Il bicromato di potassa trattato con acido solforico si può considerare come un miscuglio di solfato di potassa e d'acido cromico. Una cosiffatta soluzione si comporta come grandemente ossidante, attesa la facilità colla quale l'acido cromico si decompone, convertendosi in sesquiossido di cromo. Se si scalda un misto di bicromato di potassa, ed acido solforico, ed in esso s'introduca una sostanza organica, come alcool, zucchero o simili, scorgesi tosto la soluzione mutar colore e volgere al verde; frattanto dal miscuglio si ottengono prodotti varii a seconda della sostanza organica impiegata.

§. **1043.** — Questo sale è nel novero di quelli che tornano di maggiore utilità alle arti. Esso è il cromato solubile col cui mezzo si preparano molti cromati metallici che s'impiegano come sostanze coloranti. S'impiega nell'impressione delle tele ora come produttore di colori speciali quando reagisce sopra sali metallici già applicati, ora come corpo ossidante che può a vicenda fornire ossigeno per avvivare colori, o per distruggerli; ora come corpo che reagendo coll'acido cloridrico produce cloro libero, e serve in tal caso come corrodente *(rongeant)*; e finalmente come corpo che alterando i colori

nell'atto che si fissano sui tessuti, opportunamente si acconcia ad uso di riserva. Così se sovra una tela uniformemente tinta coll'indaco si imprime un disegno con bicromato di potassa, e sovra questo si applica col medesimo stampo un misto d'acido tartarico, ed ossalico, ed alquanto acido nitrico, ispessito con amido cotto, tosto apparirà il disegno in bianco sopra il fondo azzurro, perciocchè gli acidi impiegati porranno in libertà l'acido cromico, e questo reagendo sull'indaco lo distruggerà.

§. **1044.** — Col mezzo del bicromato di potassa si ottengono cromati doppi, facendo reagire la sua soluzione con basi capaci di sottrarne una parte dell'acido cromico. Merita speciale menzione il cromato di potassa e di calce, la cui composizione si esprime da

$$(KO,CrO^3),(CaO,CrO^3)$$

che si prepara facendo bollire soluzione di bicromato di potassa con eccedenza di calce sfiorita, e precipitando la calce disciolta in eccedenza col mezzo di una corrente d'acido carbonico. Dalla soluzione convenientemente evaporata alla temperatura di $+30°$ o $+40°$ si possono conseguire cristalli i quali contengono 2 eq. d'acqua

$$(KO,CrO^3),(CaO,CrO^3)+2HO.$$

La soluzione di questo sale è impiegata nella tintura per far volgere al ranciato il colore giallo del cromato di piombo.

Bicromato di calce. $CaO,2(CrO^3)=1606$.

§. **1045.** — Quando si calcina un miscuglio di minerale di cromo (cromito di sesquiossido di ferro) con carbonato di calce, sotto l'influenza dell'aria si ottiene una massa la quale contiene cromato neutro di calce. La massa salina trattata con acido solforico allungato con acqua si discioglie in gran parte lascia un residuo di solfato di calce, e fornisce una soluzione la quale contiene bicromato di calce, la cui composizione corrisponde alla formola $CaO,2(CrO^3)$. Come si scorge la calce opera a modo della potassa, determinando l'acidificazione del sesquiossido di cromo.

La soluzione di bicromato di calce decomposta col mezzo del carbonato di potassa, fornisce soluzione di bicromato di potassa. L'operazione che abbiamo succintamente descritta, è quella appunto che fu consigliata per la preparazione del bicromato di potassa.

Acido cromico e Protossido di piombo.

§. **1046.** — Due composti formano l'acido cromico ed il protossido di piombo. Il cromato neutro, ed il cromato bibasico.

Cromato neutro di piombo. $PbO,CrO^3=2022,5$.

§. **1047.** — Si prepara questo composto decomponendo un sale a base di protossido di piombo (nitrato, acetato) con una soluzione di cromato neutro di potassa. I due sali fanno scambio di componenti per modo che ne risulta nitrato od acetato di potassa e cromato di piombo insolubile che si precipita. È una polvere amorfa di color giallo, la cui tinta tuttavia varia secondo le varie condizioni della sua preparazione. Influiscono sulla gradazione di colore la varia concentrazione delle soluzioni, e la tinta è tanto più intensa quanto più le soluzioni sono concentrate. Se v'ha un eccesso d'acido nei liquidi reagenti, il precipitato è di colore giallo citrino; se i liquidi sono neutri, esso riesce di colore giallo-ranciato, e se le soluzioni sono alcaline, esso prende un colore rosso di cinabro. Se la precipitazione si fa a caldo, il colore del cromato di piombo riesce più scuro, ma si rischiara col raffreddamento.

§. **1048.** — È il cromato di piombo poco solubile negli acidi; trattato con un misto d'acido cloridrico e d'alcool esso si converte in un misto di cloruro di piombo e di sesquicloruro di cromo. L'acido cromico infatti è ridotto ad ossido di cromo dall'alcool, e quindi si discioglie nell'acido cloridrico. Facilmente si discioglie il cromato di piombo nella potassa caustica; ne risulta un miscuglio di cromato di potassa, e di piombito di potassa.

Scaldato a temperatura elevata il cromato di piombo si decompone

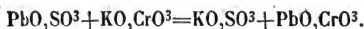
in parte e perde ossigeno; e se trovasi misto con materie organiche procura una pronta e compiuta combustione delle medesime.

Si compone il cromato di piombo in 100 parti di

Protossido di piombo	68,94
Acido cromico	31,06
	100,00

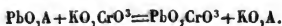
Dalla quale composizione si deduce che esso risulta da 1 eq. di protossido di piombo, ed 1 eq. d'acido cromico (1).

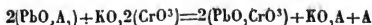
Secondo Liebig si può ottenere con vantaggio il cromato di piombo, facendo reagire cromato di potassa sopra solfato di piombo, sale che si ottiene nelle tintorie come un residuo di fabbricazione, e per lo più si getta qual sostanza inutile. La reazione dei due sali ha per effetto la contemporanea formazione di solfato di potassa e di cromato di piombo

$$PbO,SO^3+KO,CrO^3=KO,SO^3+PbO,CrO^3.$$

Quando si fabbrichi il cromato di piombo colla decomposizione di sali solubili, gioverà adoprare liquidi poco concentrati; senza questa precauzione il prodotto prende aspetto semi-cristallino, probabilmente in virtù della formazione di un sale doppio.

§. **1049.** — Trovasi in natura il cromato di piombo nel minerale che si designa coi nomi di *crocoisa*, o *piombo cromato*, o *piombo rosso* (*Roth bleierz* dei Tedeschi). Sostanza di colore rosso-ranciato,

(1) Si può adoperare per la precipitazione del cromato neutro di piombo sia il cromato neutro di potassa, sia il bicromato di questa medesima base. Nell'uno e nell'altro caso si conseguisce il cromato neutro di piombo. Da ciò si deduce che se si adopera il cromato neutro di potassa, si ottiene nel liquido da cui si precipita il piombo una soluzione di un sale neutro di potassa

$$PbO,A+KO,CrO^3=PbO,CrO^3+KO,A.$$

Se per l'incontro si adopera il bicromato di potassa, si ottiene un liquido in cui sta sciolto il sale di potassa con eccedenza dell'acido del sale di piombo,

$$2(PbO,A,)+KO,2(CrO^3)=2(PbO,CrO^3)+KO,A+A$$

In liquidi poco concentrati, la presenza di un acido libero non osta alla precipitazione del cromato di piombo.

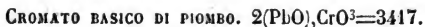
che ha densità =6,60. Essa è fragile, meno dura del fluoruro di calcio. Si fonde al cannello sul carbone, il quale si ricopre d'ossido di piombo; misto con carbonato di soda, e scaldato sul carbone, fornisce un globetto di piombo. Lo si trova talvolta cristallizzato (in prismi romboidali), talvolta in masse amorfe o terrose. È un minerale della Siberia e del Brasile.

§. **1050.** — Il cromato di piombo naturale fu impiegato nella pittura come colore. Ora, a tale uso, si adopera esclusivamente il cromato di piombo artificialmente preparato, che si designa col nome di *giallo di cromo.* Per lo più lo s'incontra in commercio misto con solfato di calce, talvolta pure con solfato di barita, allumina, solfato di piombo (1).

Il colore giallo del cromato di piombo misto con colori azzurri, per esempio coll'azzurro di Berlino serve alla preparazione dei colori verdi.

Nella tintura, e specialmente nell'impressione sulle tele, spesso si ricorre alla produzione del giallo di cromo; così se una stoffa preparata con un sale di piombo si sottopone all'azione di un bagno di cromato di potassa, la si ottiene tinta in giallo per cromato di piombo ecc.

Del giallo cromo fanno uso specialmente i verniciatori e colorai, i fabbricanti di carte stampate ecc.

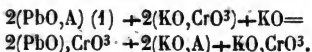
CROMATO BASICO DI PIOMBO. $2(PbO),CrO^3=3417$.

§. **1051.** — In questo sale che prende il nome di *sottocromato di piombo*, o di *rosso di cromo*, 1 eq. d'acido cromico sta combinato con 2 eq. d'ossido di piombo: onde in 100 parti esso contiene

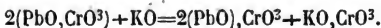
(1) Boutron Charlard analizzò un giallo di cromo, detto *giallo di Colonia* e vi trovò 7 parti di solfato di calce, 1 di solfato di piombo, e 2 parti di cromato di piombo. Malgrado la scarsa quantità di quest'ultimo, quel colore avea una bella tinta gialla, e copriva egualmente bene che il puro cromato di piombo.

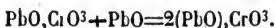
Ossido di piombo	81,62
Acido cromico	18,38
	100,00

Si prepara in diverse guise il cromato basico di piombo.

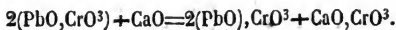
1° Per via umida, precipitando una soluzione di un sale di piombo con una soluzione di cromato neutro di potassa, che siasi resa alcalina con addizione di potassa caustica. Questa toglie al cromato neutro di piombo che tende a formarsi la metà dell'acido cromico, e lo riduce a cromato basico

$$2(PbO,A)\ (1) + 2(KO,CrO^3) + KO = 2(PbO),CrO^3 + 2(KO,A) + KO,CrO^3.$$

Egualmente per via umida si ottiene cromato basico di piombo quando si fa reagire cromato neutro di piombo con soluzione di potassa caustica; questa sottrae al cromato neutro $^1/_2$ dell'acido cromico

$$2(PbO,CrO^3) + KO = 2(PbO),CrO^3 + KO,CrO^3.$$

Un terzo modo per ottenere per la via umida il cromato basico di piombo consiste nel far reagire entro acqua tiepida 3 parti di cromato di piombo neutro con 2 parti d'ossido di piombo (litargirio) ridotto in polvere sottile. La reazione si esprime colla seguente equazione:

$$PbO,CrO^3 + PbO = 2(PbO),CrO^3.$$

Onde si deduce che il miscuglio vuole esser fatto con 2022,5 parti di cromato neutro di piombo, e 1394 di litargirio, approssimativamente 2 parti d'ossido e 3 parti di sale.

Più economicamente si prepara questo sale facendo bollire acqua in cui siasi fatto un miscuglio di 4045 (2 eq.) di cromato neutro di piombo e 350 (1 eq.) di calce, estinta dapprima nell'acqua. La calce si appropria $^1/_2$ dell'acido cromico e si discioglie in cromato neutro. La reazione si esprime dall'equazione

$$2(PbO,CrO^3) + CaO = 2(PbO),CrO^3 + CaO,CrO^3.$$

(1) A, indica un acido che formi coll'ossido di piombo un sale solubile.

La soluzione di cromato di calce può poi adoperarsi nella preparazione di altri cromati.

Per via secca si ottiene cromato basico di piombo, nel seguente modo consigliato da Liebig e Wœhler.

Si pone nitrato di potassa in un crogiuolo, e vi si scalda fino a perfetta liquidità, non eccedendo tuttavia il calore rosso-scuro; nel sale fuso si getta a frazioni del cromato neutro di piombo secco, e purissimo. Le proporzioni più convenienti sono 6 parti di nitrato di potassa, ed 1 parte di cromato di piombo neutro. È necessario che non tutto il nitrato venga decomposto, ma una parte di esso rimanga inalterato. La massa si tinge sotto l'azione del calore in nero. Durante la reazione il nitrato di potassa si decompone, e perde gli elementi dell'acido nitrico, i quali non prendono parte veruna alla produzione del cromato basico; la potassa del nitrato decomposto toglie al cromato neutro di piombo $^1/_2$ dell'acido cromico e si converte in cromato neutro. La massa fusa si abbandona per qualche istante al riposo entro il crogiuolo, perchè il cromato basico di piombo si raduni al fondo di questo, poi si decanta il sale fuso. Il sale di piombo si lascia al raffreddamento, e quindi si liscivia con acqua per esportarne il cromato di potassa. Così si ottiene il cromato basico di piombo sotto forma di una polvere rossa di colore simile a quello del cinabro; se la fusione si facesse a temperatura troppo elevata, si conseguirebbe un prodotto di colore bruno. La lavatura vuol essere eseguita rapidamente; senza questa precauzione si otterrebbe il sale di piombo colorato in giallo, perchè si ripristinerebbe il cromato neutro.

§. **1052.** — Il cromato basico di piombo, di cui abbiamo descritta la preparazione, serve come colore rosso ai pittori ad olio, ai verniciatori ecc. Esso ha la proprietà di potersi mescolare con molto carbonato di piombo (cerusa o biacca), senza che la sua tinta si affievolisca. Si adopera questo colore nella fabbricazione delle carte stampate, nella fabbricazione della cera-lacca rossa, in sostituzione del cinabro (1).

L'arte tintoria produce pure il cromato basico di piombo sopra le tele; perciò basta il far reagire a caldo una tela che abbia ricevuto

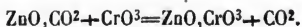
(1) Per quest'uso tuttavia esso serve assai meno bene del cinabro, poichè facilmente la sua tinta si guasta pel contatto della resina sotto l'influenza del calore.

come mordente un sale di piombo, con soluzione di cromato di potassa resa alcalina con addizione di potassa, o soda, o calce (1). Più comunemente, e con miglior successo, s'incomincia dal tingere la stoffa in giallo col cromato neutro, poi s'immerge in un'acqua di calce limpida e bollente : il colore giallo della tela volge in tal caso immediatamente al ranciato.

§. **1053.** — Il cromato basico di piombo, ed il cromato neutro, vengono facilmente distrutti dal protocloruro di stagno, sciolto in un'eccedenza d'acido cloridrico. Reagiscono in questo caso l'acido cloridrico e l'ossido di piombo del cromato, con produzione di cloruro di piombo : oltrecciò l'acido cloridrico reagisce sull'acido cromico in presenza del protocloruro di stagno, sviluppando cloro, e generando bicloruro di stagno, e cloruro di cromo. Ambidue questi sali, ed il cloruro di piombo sono solubili, e la lavatura li esporta. Perciò una tela, resa gialla per cromato di piombo neutro, o ranciata per cromato di piombo basico, si fa bianca quando si lava in soluzione di protocloruro di stagno con eccedenza d'acido cloridrico : perciò questo reagente (sale di stagno) può servire come corrodente, per ottenere disegni bianchi sopra una stoffa con fondo giallo di cromato di piombo.

Acido cromico ed Ossido di zinco.

§. **1054.** — Lo zinco forma coll'acido cromico due composti : 1° un cromato neutro di bel colore giallo (ZnO,CrO^3) solubile nell' acqua, capace di cristallizzare, con 7 eq. d'acqua (ZnO,CrO^3+7HO). Si ottiene questo sale saturando acido cromico con carbonato di zinco

$$ZnO,CO^2+CrO^3=ZnO,CrO^3+CO^2.$$

Questo sale, reagendo con nuovo carbonato di zinco in eccedenza e col mezzo della bollizione, fornisce un cromato quadribasico ($4(ZnO),CrO^3$), che è poco solubile, e che si depone dal liquido in polvere gialla, contenente 5 eq. d'acqua.

(1) Diciamo qui di passaggio che i cromati di piombo possono fissarsi su qualunque sorta di tessuti, di lana, seta, o cotone, ma che specialmente su questi ultimi riescono a buon risultamento.

Quando si fa un miscuglio di cromato neutro di potassa e di solfato neutro di zinco, sciolti ambidue nell'acqua, si ottiene un precipitato fioccoso, di colore giallo ranciato, il quale a poco a poco si trasforma in una polvere gialla di tinta più pallida. Il liquido (secondo Wœhler) resta colorato in giallo anche quando si adopera un'eccedenza di sale di zinco. Il precipitato giallo è un composto di cromato di zinco e di cromato di potassa : è solubile parzialmente nell'acqua fredda e specialmente nell'acqua bollente, nella quale si converte in un sale basico insolubile, e di colore più pallido. Scaldato a rosso si converte in cromato di potassa, ed in un composto d'ossido di zinco e d'ossido di cromo (1).

Acido cromico ed Ossido di cadmio.

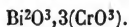
§. **1055.** — Come i sali di zinco, così i sali solubili di cadmio sono precipitati in giallo dal cromato neutro di potassa. Il precipitato è analogo a quello che si ottiene coi sali di zinco. Il suo prezzo elevato, e la sua poca opacità per cui esso copre malamente gli oggetti su cui esso si applica, fanno sì che esso non si presti ad uso delle arti.

(1) Secondo Runge, se si mescono soluzioni di solfato neutro di zinco e di cromato neutro di potassa, contenenti esattamente ciascuna 1 eq. del proprio sale (1794 di solfato di zinco neutro cristallizzato con 7 eq. d'acqua, e 1217 di cromato neutro di potassa), si conseguisce tosto un precipitato giallo di bella tinta; il liquido in cui si fa la precipitazione riesce quasi incoloro; l'acqua con cui il sale si lava non si colora sensibilmente. È necessario che non si ecceda nè nel sale di zinco, nè in quello di potassa. Il bicromato di potassa non servirebbe a preparare questo composto. Il precipitato, che secondo Runge è il cromato neutro di zinco, potrebbe servire a coloristi e disegnatori; non nella pittura ad olio, perchè copre pochissimo.

Acido cromico ed Ossido di bismuto.

$$Bi^2O^3,3(CrO^3)=4844.$$

§. **1056**. — Quando ad un sale neutro di bismuto si aggiunge soluzione di cromato neutro di potassa, si ottiene un precipitato di bel colore giallo-dorato, che è insolubile, e che si compone di 1 eq. di ossido di bismuto, e 3 eq. d'acido cromico. La sua formola è

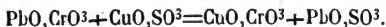
$$Bi^2O^3,3(CrO^3).$$

Può impiegarsi nella pittura.

È il cromato di bismuto uno dei colori che il tintore fissa talvolta sulle tele in sostituzione del giallo di cromato di piombo, a cui esso in alcuni casi sarebbe da preferirsi attesa la sua stabilità in presenza degli alcali liberi, i quali come già fu detto disciolgono il cromato di piombo.

Acido cromico ed Ossido di rame.

§. **1057**. — Si può ottenere il cromato neutro di rame (CuO,CrO^3) saturando direttamente una soluzione d'acido cromico con ossido di rame idratato, o con carbonato di rame. La soluzione che in tal guisa si ottiene, evaporata convenientemente, fornisce cristalli verdi, trasparenti, simili, quanto alla forma, al solfato di rame, e nei quali si contiene 33,5 $^0/_0$ d'acqua di cristallizzazione. Se questi si scaldano, l'acqua se ne separa, ed essi si fanno bianchi; ma sciolti nell'acqua danno una soluzione verde.

Si può ancora preparare il medesimo sale facendo reagire una soluzione di solfato di rame con cromato di piombo; ne risulta solfato di piombo insolubile, ed un liquido che tiene sciolto il cromato di rame

$$PbO,CrO^3+CuO,SO^3=CuO,CrO^3+PbO,SO^3.$$

Questo sale è di recente introdotto nell'arte tintoria, e s'impiega come agente potentemente ossidante, e modificatore delle sostanze coloranti; il quale perciò può prestare al tintore molto sussi-

dio, come mordente, come riserva, e come corrodente le materie tintoriali.

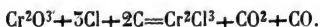
Il cromato di rame è solubile nell'ammoniaca; se ad una soluzione di questo sale si aggiunge ammoniaca si ottiene tosto un precipitato bruno (cromato basico), il quale si ridiscioglie in eccedenza di ammoniaca e fornisce una soluzione intensamente azzurra, di cromato di rame ammoniacale: questa s'impiega pure nell'arte tintoria.

Cromo e Cloro.

§. **1058.** — Il cloro forma col cromo numerosi composti, dei quali tuttavia alcuni non sono di verun valore per noi. Diremo solo di quello che è capace di qualche applicazione.

Sesquicloruro di cromo. Cr^2Cl^3=1985.

§. **1059.** — Si prepara per via secca questo cloruro di cromo, scaldando entro un tubo di porcellana un misto di sesquiossido di cromo e di carbone, e facendo passare per esso tubo una corrente di gas cloro secco. Due affinità operano contemporaneamente in questa reazione; quella del carbonio per l'ossigeno dell'ossido di cromo, per la quale esso tende a ridurlo a cromo metallico, e quella del cloro pel cromo, in virtù della quale il cloro tende a convertire il metallo in cloruro. La reazione è accompagnata da sprigionamento d'acido carbonico e d'ossido di carbonio

$$Cr^2O^3+3Cl+2C=Cr^2Cl^3+CO^2+CO.$$

Nel tubo di porcellana si sublima il sesquicloruro di cromo sotto forma di lamelle brillanti di colore roseo pallido, analogo a quello dei fiori di pesco.

Se il cloro è impiegato in troppo scarsa proporzione, una parte del sesquiossido rimane inalterato, e con esso si rinviene protocloruro di cromo.

Il sesquicloruro di cromo si scioglie difficilmente nell'acqua fredda, e lentamente nell'acqua bollente. La sua soluzione è verde ed è identica a quella che si ottiene quando si discioglie sesquiossido di cromo idratato nell'acido cloridrico.

Si compone il sesquicloruro di cromo di

Cromo	33,05
Cloro	66,95
	100,00

§. **1060**. — Allorquando si fanno reagire per via umida il sesquiossido di cromo idratato e l'acido cloridrico, si conseguisce una soluzione di color verde, la quale contiene un composto d'acido cloridrico e sesquiossido di cromo, e che chiamasi *cloridrato di sesquiossido di cromo.* La composizione di questo corpo si esprime dalla formola $Cr^2O^3,3HCl+6HO$. La soluzione evaporata lo fornisce sotto forma di una massa verde deliquescente, la quale si ritenne per lungo tempo identica al sesquicloruro di cromo. A temperatura superiore a $+100°$, questa soluzione si altera e fornisce corpi diversi secondo la temperatura, ma che tutti sono composti di sesquiossido di cromo e di cloruro di cromo in proporzioni variabili.

Il cloridrato di sesquiossido di cromo, scaldato in una corrente di gas cloro, si converte in sesquicloruro di cromo.

§. **1061**. — Si può ottenere il cloridrato di sesquiossido di cromo, trattando bicromato di potassa con un'eccedenza d'acido cloridrico, e coll'addizione di alquanto alcool, che favorisce la conversione dell' acido cromico in sesquiossido di cromo.

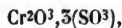
Il liquido, sottoposto all'evaporazione, fornisce una massa violacea non cristallizzabile, la quale è un composto di cloruro di potassio e sesquicloruro di cromo (KCl,Cr^2Cl^3). Questo sale si scioglie facilmente nell'acqua e la colora in violaceo: la soluzione abbandonata a sè volge al verde, depone cloruro di potassio, ed il liquido si converte nuovamente in una soluzione di cloridrato di sesquiossido di cromo.

La soluzione di cloridrato di sesquiossido di cromo si può pure ottenere facendo reagire acido cloridrico sopra cromato di piombo: si forma cloruro di piombo; il liquido ritiene il cloridrato di sesquiossido di cromo.

La soluzione di cloridrato di sesquiossido di cromo è impiegata nella tintura per l'impressione di alcuni colori grigi o verdi, siccome si vedrà a suo tempo.

SESQUIOSSIDO DI CROMO ED ACIDO SOLFORICO. SOLFATO DI SESQUIOSSIDO DI CROMO. $Cr^2O^3,3(SO^3)=2456$.

§. **1062.** — L'acido solforico si unisce in varie proporzioni col sesquiossido di cromo, onde risultano varii solfati, dei quali il più importante è il solfato neutro. Esso si compone di 1 eq. di sesquiossido di cromo, e di 3 eq. d'acido solforico. La sua formola

$$Cr^2O^3,3(SO^3),$$

corrisponde alla composizione seguente in 100 parti:

Sesquiossido di cromo . . .	38,93
Acido solforico	61,07
	100,00

Questo sale si può ottenere facilmente ponendo in reazione alla temperatura ordinaria un miscuglio di 8 parti d'idrato di sesquiossido di cromo seccato a +100°, ed 8 o 10 parti d'acido solforico concentrato. Il sesquiossido si discioglie nell'acido: il liquido che così si ottiene, che in sul principio è di colore verde, si colora a poco a poco in azzurro, e si cangia in una massa cristallina di colore azzurro-verde che si ridiscioglie nell'acqua. A questa soluzione si aggiunge alquanto alcool, il quale ne precipita una polvere cristallina di bel colore azzurro-violaceo, che sciolta una seconda volta entro acqua mista con alcool fornisce il sale in cristalli ottaedrici regolari.

Questo sale contiene acqua di cristallizzazione ed ha la formola

$$Cr^2O^3,3(SO^3)+15HO\,;$$

contiene cioè per ogni equivalente di sale anidro 15 eq. d'acqua.

Questo sale ha, come fu detto, un colore violaceo. Esso può ottenersi colorato in verde, purchè la dissoluzione del sesquiossido di cromo si faccia col soccorso di leggero calore. Il sale violaceo d'al-

tronde scaldato leggermente si converte in sale verde. Questo solfato di sesquiossido di cromo ha la medesima composizione del precedente, e contiene il medesimo numero d'eq. d'acqua, cioè 15. Scaldato a$+100^0$ perde 10 eq. d'acqua facendosi liquido. È solubile nell'alcool e lo tinge in azzurro.

Se si sciolgono l'uno o l'altro dei due sali precedenti in un'eccedenza d'acido solforico, a temperatura superiore a$+200^0$, si ottiene una massa traslucida di colore giallo-chiaro; se si scalda questa in modo da discacciarne l'acido solforico eccedente, si ottiene per residuo il solfato di cromo neutro, ma di colore rosso: esso è anidro, insolubile negli acidi solforico, nitrico, cloridrico concentrati, ed anche nell'acqua regia. Lasciato per lungo tempo in contatto coll'acqua vi si scioglie lentamente.

Dalle soluzioni del solfato di sesquiossido di cromo gli alcali precipitano l'ossido di cromo: se ad una soluzione di solfato di sesquiossido di cromo, si aggiunge soluzione di solfato di potassa, si conseguisce solfato doppio di cromo e di potassa, ossia l'allume di cromo di cui parleremo tosto.

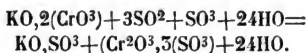
Il solfato d'ossido di cromo è uno dei sali che s'impiegano nell'arte tintoria per fissar l'ossido di cromo, sia che questo debba servire di materia colorante, sia che sovr'esso, come mordente, s'intenda fissare un altro corpo, o materia colorante che produca una tinta speciale.

Solfato di potassa e Solfato di cromo.
Allume di cromo. $KO,SO^3+Cr^2C^3,3(SO^3)+24HO=6245$.

§. **1063.** — Si può ottenere questo doppio sale facendo una mescolanza di soluzione di solfato di potassa con soluzione di solfato di sesquiossido di cromo, ed abbandonandola alla evaporazione: il solfato doppio cristallizza in ottaedri regolari, trasparenti, tinti elegantemente in violaceo scuro, che apparisce specialmente per refrazione di luce.

Per lo più, e con maggiore facilità, si prepara l'allume di cromo scaldando soluzione di bicromato di potassa concentrata, a cui siasi aggiunto acido solforico ed un corpo riducente, come, ad esempio, alcool

o zucchero, od acido solforoso. L'acido solforico reagendo col bicromato di potassa s'impadronisce tosto di questa base e la converte in solfato: poi l'acido cromico trovandosi isolato ed in contatto d'una materia riducente, si muta in sesquiossido di cromo, il quale si converte a sua volta in solfato: i due sali così generati si combinano in un solfato doppio che cristallizza prendendo in combinazione 24 eq. d'acqua. Se la riduzione si fa col mezzo dell'alcool o d'altra materia organica, si conseguiscono prodotti d'ossidazione vari secondo la natura della materia impiegata. Il misto di bicromato di potassa ed acido solforico è eminentemente ossidante. Se si adopera l'acido solforoso, questo si converte in acido solforico, il quale concorre alla produzione del solfato di cromo. La reazione si esprime in questo caso dall'equazione.

$$KO,2(CrO^3)+3SO^2+SO^3+24HO= \\ KO,SO^3+(Cr^2O^3,3(SO^3)+24HO.$$

Se si impiega l'alcool si opera a questo modo. Si sciolgano 150 gr. di bicromato di potassa in 1 litro circa d'acqua; vi si aggiungano 250 gr. d'acido solforico: si lascia che il miscuglio si raffreddi, e vi si aggiungono 60 gr. d'alcool, poi lo si abbandona al riposo: dopo alcune ore se ne separano cristalli di allume di cromo.

§. **1064.** — La composizione del sale di cui discorriamo si rappresenta in 100 parti da

Solfato di potassa	17,42
Solfato di cromo	39,33
Acqua	43,25
	100,00

dalla quale si deduce che in questo sale si trovano uniti 1 eq. di solfato neutro di potassa, 1 eq. di solfato neutro di sesquiossido di cromo, e 24 eq. d'acqua. Non possiamo a meno di ricordare in quest'occasione, che un'analoga composizione ce la presentarono gli allumi di potassa, di soda, di ammoniaca, nei quali v'ha il solfato d'allumina, le cui veci sono fatte nell'allume di cromo dal solfato di sesquiossido di cromo.

Questo sale è insolubile nell'alcool, solubile nell'acqua: la sua soluzione ha colore azzurrò violaceo-sporco, e coll'evaporazione

ridona il sale colla sua tinta vivace; se si scalda a temperatura di +70° o +80°, essa si tinge in verde: finchè essa sta colorata a questo modo, è impossibile il ricavarne cristalli violacei; col riposo e coll' abbassamento di temperatura questa stessa soluzione muta il suo colore e ritorna alla tinta violacea, e può nuovamente fornire cristalli di allume.

Quando alla soluzione di questo sale si aggiunge soluzione di un carbonato e di un bicarbonato alcalino, se ne precipita ossido di cromo idratato; egualmente ne precipita ossido di cromo l'ammoniaca. L'ossido di cromo nell'atto che si isola può fissarsi sopra i tessuti, e può per tal guisa far le funzioni di mordente, o di materia colorante di per se stesso, o finalmente per ulteriori combinazioni diventar parte integrante di un composto colorante. Per ciò è questo sale impiegato nell'arte tintoria, specialmente nella fabbricazione delle tele stampate.

Ossido di cromo ed Acido arsenico.

§. **1065.** — Se si mescolano due soluzioni, una d'arseniato di potassa, l'altra di solfato di cromo, si conseguisce un precipitato d'arseniato di cromo ($CrO^3,3AsO^5$) che è di colore verde, ed insolubile. Una tela su cui si sia impresso un disegno con un misto di un sale di cromo ed acido arsenico, immersa in un bagno alcalino mostra tosto il disegno in colore verde d'arseniato di cromo, il quale perciò deve annoverarsi tra le materie tintoriali.

Ossido di cromo ed Acido silicico.

§. **1066.** — La natura presenta alcuni silicati di composizione complessa, i quali si distinguono per una bella tinta verde, e dei quali è parte componente il sesquiossido di cromo; tali sono la *smaragdite* o *diallagio verde*, in cui la silice trovasi combinata con allumina, calce, magnesia, ossido di ferro, piccola quantità d'ossido di rame, e con sesquiossido di cromo, la cui proporzione

ascende a 7,5 $^0/_0$. Le arti del vetraio, del pittore su vetro e su porcellana, dello smaltatore si valgono del sesquiossido di cromo affine di conseguire colorazioni verdi delle materie vetrificate. Il vetro tinto dal sesquiossido di cromo ha un tono molto ricco e pregiato, quindi quest'ossido si impiegherebbe spesso nella fabbricazione dei vetri colorati, se il suo prezzo non fosse molto elevato in paragone di quello del protossido di rame, che come vedemmo produce esso pure colorazioni verdi nelle materie vetrificate (1) (§. 946).

Leghe del cromo.

§. **1067.** — Poco si è fatto ancora intorno alle leghe che possono nascere dall'unione del cromo cogli altri metalli. Giova tuttavia accennare a quella che il cromo forma col ferro.

Berthier fondendo in un crogiuolo brascato 10 parti di *ferro cromato* (2) naturale, 6 parti di battitura di ferro (V. §. 732) e 10 parti di vetro non metallifero, ottenne un regolo metallico che era un composto di cromo e ferro (cromuro di ferro). Il ferraccio che si ricava degli alti forni nei quali si lavorano minerali di ferro cromiferi contiene cromo combinato col ferro. L'esperienza ha dimostrato che il ferro in barre che si prepara col ferraccio cromifero, in generale non contiene più traccia di cromo, perciocchè questo metallo, facilmente ossidabile, si separa dal ferro nella operazione dell'affinamento.

Berthier fondendo insieme cromuro di ferro da lui preparato come fu detto più sopra, ed acciaio in proporzione tale che il cromo ascendesse nel miscuglio ad 1 o 1,5 $^0/_0$, ottenne un acciaio il quale si mostrò dotato di ottime qualità, e perciò fu giudicato capace di

(1) Tra le materie cromifere del regno minerale rammentiamo lo smeraldo verde: una varietà di questa pietra preziosa contiene 5 $^0/_0$ di sesquiossido di cromo.

Il rubino, o spinella rossa, che è una delle pietre preziose più pregiate, contiene acido cromico unito ad allumina e magnesia.

(2) È questo minerale un cromito d'allumina e di sesquiossido di ferro, di composizione variabile.

sostituirsi all'acciaio indiano nella fabbricazione degli strumenti da taglio. Tale acciaio prendeva l'aspetto damascato, quando, dopo averlo pulito, se ne lavava la superficie con acido solforico.

MERCURIO Hg=1250.

§. **1068.** — *Il mercurio* è uno dei metalli che si conoscono dai tempi più remoti, e ciò perchè esso si incontra in natura sia allo stato nativo, sia in tali combinazioni dalle quali esso può estrarsi senza molte difficoltà. Chiamossi *argento vivo* (1) dal suo colore bianco argentino, e dalla mobilità ch'esso mostra quando essendo puro, e diviso in piccole gocciole, si trova collocato sopra una superficie orizzontale, a cui s'imprime qualche leggero movimento: il moto rapido che prendono le goccioline dipende dalla loro forma quasi perfettamente sferica, e dalla loro grande densità.

Gli alchimisti si travagliarono molto intorno a questo metallo, e sono frutto delle loro ricerche molte delle preparazioni di mercurio che tornano al presente utili, specialmente alla medicina.

Dicemmo che il mercurio si trova in natura talvolta allo stato nativo; esso tuttavia contiene per lo più argento e si accompagna frequentemente col cinabro o solfuro di mercurio, il quale è il minerale più comune, e da cui quasi tutto si ricava il mercurio di cui si valgono le arti. I procedimenti d'estrazione di questo metallo verranno descritti a suo tempo.

§. **1069.** — Il mercurio si distingue da tutti gli altri metalli perciocchè alla comune temperatura si conserva liquido. A solidificarlo è d'uopo raffreddarlo fino a—40°: allora esso si rappiglia in una massa solida, la quale si mostra malleabile e duttibile, simile quanto alle sue proprietà fisiche al piombo. Nel rappigliarsi esso si conforma in ottaedri.

Il mercurio puro è di colore bianco argentino, e di splendore metallico vivissimo, quando non contiene metalli stranieri, e quando è in masse tali da presentare un'assai ampia superficie; portato a

(1) I Tedeschi il chiamano *queckssilber*, gl'Inglesi *quicksilver*, nomi che suonano come *argento mobile*, *argento vivo*.

sommo grado di divisione, quale si ottiene quando si precipita ridotto per via di reazioni chimiche, esso si mostra come una polvere cenerognola, nella quale tuttavia si può sempre riconoscere lo splendore metallico e la forma globolare, osservandolo col microscopio.

Il mercurio non ha nè odore nè sapore sensibile; è nel novero dei metalli che più sensibilmente si dilatano dal calore (1). La sua dilatazione è, entro certi limiti, costante; e su questo fatto si fonda l'impiego di questo metallo nella costruzione dei termometri.

Alla temperatura ordinaria il mercurio ha densità che è=13,596 onde 1 centimetro cubico di questo liquido pesa gr. 13,596.

Bolle il mercurio alla temperatura di +350° (2). Ma a temperature inferiori già fornisce vapori. Così se si fa bollire acqua in una storta in cui si contenga pure mercurio, e sia munita di un recipiente condensatore, si riceverà in questo, insieme coll'acqua distillata, una sensibile proporzione di mercurio. Nei tubi dei barometri, e nella parte loro vuota, non occupata cioè dal mercurio, si condensano spesso globuli di questo metallo, evidentemente generati dal vapore di mercurio che si produce alla temperatura ordinaria. Anche sotto la pressione atmosferica ed alla comune temperatura si volatilizza il mercurio; così se si chiude con una lamella d'oro un bicchierino poco alto che contenga alquanto mercurio, dopo qualche tempo si troverà la lamella d'oro imbiancata, e ciò a cagione del mercurio che venne ad amalgamarsi con essa.

Il mercurio, quando è puro, collocato su d'un piatto di porcellana a fondo orizzontale, o sovra un foglio di carta ben levigato ed asciutto, vi si può dividere in globuli che prendono la forma sferica, hanno splendore metallico purissimo, e toccati scorrono velocemente sulla superficie bianca su cui sono sostenuti, senza lasciar traccia del loro cammino. Non così avviene quando il mercurio sia impuro, siccome è per lo più quello che si trova in commercio, il quale non ha splendore perfetto, si divide in gocciole, ma queste

(1) Un volume di mercurio che sia di 1000 cent. cub. a 0, diventa, a +100°, =1018 cent. cub. incirca.

(2) Questo punto di bollizione venne fissato col mezzo del termometro ad aria; è chiaro che il termometro a mercurio non può indicare una temperatura a cui il mercurio stesso entra in bollizione.

sono lente a muoversi per gli urti che loro s'imprimono, e si allungano nello scorrere, e lasciano dietro di sè una traccia di materia metallica, il che dicesi *far la coda*.

Il mercurio che presenta questi caratteri è impuro per la presenza d'altri metalli, e per la presenza di alquanto ossido formatosi alla sua superficie.

Per purificarlo si può ricorrere a due procedimenti: quello della distillazione, e quello d'una reazione convenientemente protratta con acido nitrico.

I metalli che più spesso si trovano nel mercurio molto impuro, sono il piombo, il bismuto, lo zinco, talvolta l'argento. Questi metalli si separano dal mercurio, in gran parte, colla distillazione. L'apparecchio che a tal uopo s'impiega è rappresentato dalla fig. 273; A, è una bottiglia di ferro, in cui si introduce tanto di mercurio che

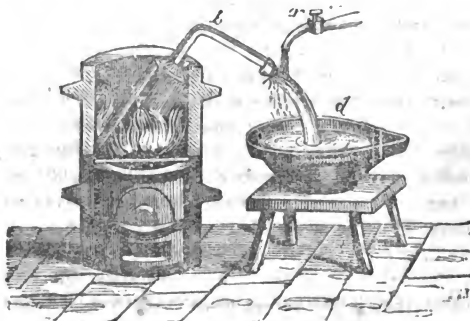



fig. 273

ne occupi mezza la capacità; collocata la bottiglia entro un fornello le si annette a vite il tubo *a b c* esso pure di ferro, e piegato ad angolo in *b*; all'orifizio libero di esso tubo si unisce con una legatura una manica di tela *d*, la quale cade entro un catino di terra sottostante e contenente acqua. Si fa allora un dolce fuoco sotto la bottiglia: il mercurio bolle, ed i suoi vapori vengono a condensarsi nel braccio discendente del tubo *a b c*, mentre sulla manica di tela che vi è unita si fa cadere un filo d'acqua fredda col mezzo della

chiavetta *r*. Il mercurio condensato si raccoglie nel catino sotto l'acqua.

Quando nei laboratorii si tratta di distillare piccole quantità di mercurio, si può adoperare una stortina di vetro munita di un palloncino refrigeratore; la stortina si adagia sopra un piccol bagno di sabbia, che può scaldarsi anche con una lampada a spirito di vino. Giova tenere coperto d'un piccolo capitello il volto della storta, perchè sovr'esso non si condensi mercurio il quale ricadrebbe nel fondo (1).

La distillazione del mercurio si facilita di molto quando nel recipiente che lo contiene si conduce vapore acquoso scaldato $+350^0$ o $+400^0$. L'apparecchio che serve a quest'uopo consiste in un cilindro di ferraccio, in cui si pone il recipiente che contiene il mercurio. Ad uno degli estremi del cilindro si annette un tubo di ferro comunicante con un serpentino di ferro esso pure, che si scalda sopra un fuoco di carbone a temperatura conveniente; all'altro estremo del cilindro si unisce un tubo condensatore. Pel primo tubo si spinge entro il cilindro il vapore d'acqua, il quale riscaldato nel serpentino viene a contatto del mercurio, ne eleva la temperatura e lo porta alla evaporazione; il tubo condensatore riceve il vapore d'acqua e quello di mercurio, i quali contemporaneamente si liquefanno e si raccolgono insieme. La distillazione del mercurio si fa con questo procedimento tranquilla e regolare senza sussulti, e con ragguardevole risparmio di tempo, di combustibile e di mano d'opera.

A purificare il mercurio serve pure acconciamente il procedimento seguente: si pone il mercurio in un catino di terra inattaccabile dagli acidi, e sopra esso si versa alquanto acido nitrico del commercio allungato con due volte il suo volume d'acqua: si scalda il mercurio

(1) Le sperienze di Millon hanno dimostrato che la presenza di piccole quantità di metalli stranieri, ora ritarda, ora accelera la distillazione del mercurio. Il piombo, lo zinco, lo stagno, rendono la distillazione più stentata: il platino per l'incontro l'agevola. Usasi nel distillare il mercurio in piccola storta, introdurre in questa alquanta limatura di ferro, la quale ha doppio vantaggio, quello di togliere al mercurio il contatto dell'aria, e quello altresì d'impedire che spruzzi di metallo ancora impuro vengano lanciati meccanicamente nel collo della storta.

a circa $+50^0$ o $+60^0$; ben tosto ha luogo una reazione per la quale una parte del mercurio si ossida e si unisce all'acido nitrico. Frattanto i metalli stranieri, i quali sono più che il mercurio ossidabili, trovandosi a contatto col nitrato di mercurio, decompongono questo, e ne precipitano il mercurio a cui si sostituiscono. Perchè la reazione si faccia compiuta giova lasciare il mercurio in contatto coll'acido per 24 ore incirca; con moderato calore si discaccia quindi l'acqua che è unita alla massa salina generatasi, la quale forma così una crosta soda, da cui per decantazione si separa il mercurio purificato, che si lava e si asciuga.

§. **1070.** — Il mercurio purissimo non si ossida che assai lentamente all'aria; sibbene si ossida prontamente quello che è unito ad altri metalli, quali il piombo, lo stagno, ecc.; agitato con aria in una bottiglia esso si copre ben tosto d'una pellicola cinerea, la quale, se ne vien tolta, dà luogo alla formazione d'una seconda pellicola ecc. Per tal ragione il mercurio impuro non ha mai perfetto splendore metallico.

Il mercurio tenuto per lungo tempo a$+350^0$ incirca in contatto dell'aria, assorbe ossigeno, si ossida in parte, e si copre di una pellicola rossa che è di biossido di mercurio.

Alla temperatura ordinaria l'ossidazione del mercurio mercè l'ossigeno atmosferico si effettua, ma richiede tempo lunghissimo: l'ossido si discioglie nel mercurio metallico, e lo rende meno scorrevole, in guisa che può facilmente aderire al vetro. Il metallo così alterato, sottoposto alla distillazione, lascia un residuo di ossido rosso.

Il mercurio è insolubile nell'acqua. L'acido cloridrico puro non lo intacca in modo sensibile neppure a caldo. L'acido nitrico lo aggredisce prontamente, lo ossida, e lo converte in nitrato. L'acido solforico debole non ha azione sovr'esso, neppure a caldo; non così l'acido solforico concentrato, il quale sotto l'influenza del calore lo ossida decomponendo se stesso, producendo acido solforoso, e generando quindi solfato d'ossido di mercurio.

È il mercurio pronto a combinarsi coi metalloidi più elettro-negativi, quali sono il cloro, il bromo, il iodio, il solfo ecc., onde risultano composti dei quali ci toccherà discorrere tra poco.

Si combina pure il mercurio con molti metalli, quali sono ad esempio il potassio, il sodio, il piombo, lo stagno, il rame, l'oro, l'ar-

gento ecc.; i composti che ne risultano sono leghe metalliche, alle quali tuttavia usasi dare il nome generico di *amalgame*. Così si dicono amalgame di stagno, di piombo, d'argento ecc. le leghe di mercurio con questi metalli.

§. **1071.** — Il mercurio è uno dei metalli che esercitano la più perniciosa influenza sull'economia animale. I suoi preparati sono tutti velenosi, tuttochè molti fra essi possano essere, e sian di fatto, farmaci energici, dei quali si valgono in molti casi la medicina e la chirurgia. Il vapore di mercurio inspirato, se non mostra in sull'istante la sua efficacia, il fa tuttavia col tempo e coll'azione ripetuta, e produce tremiti e debolezza delle membra, salivazione, ulcerazioni alla bocca ecc. (1) A questi malori vanno soggetti gli operai che per le arti loro debbono maneggiare in diversi modi il mercurio; tali sono i fabbricanti di termometri e barometri; quelli che coprono di amalgama di stagno i cristalli che si convertono in specchi; gl'indoratori, gli affinatori di metalli ecc. Ogni qualvolta adunque si pratichi qualche operazione da cui si sprigionino vapori di mercurio è mestieri disporre le cose in modo che questi vengano eliminati dal laboratorio per via di un opportuno tirante d'aria.

Il mercurio metallico serve a molte arti; con esso si fabbricano strumenti destinati a misurare la temperatura (termometri), la pressione atmosferica (barometri), la tensione dei vapori o dei gas (manometri). Con esso si separano dai loro minerali, o dalle ceneri degli orafi, l'oro e l'argento (procedimenti di amalgamazione). Serve esso pure, amalgamato collo stagno, alla fabbricazione degli specchi; con esso poi, e per via di opportune chimiche reazioni, si ottengono preparati diversi, i quali sono più o meno frequentemente adoperati nelle arti chimiche, e dei quali diremo tra poco.

MERCURIO ED OSSIGENO.

§. **1072.** — Ha il mercurio due gradi di ossidazione, il protossido Hg^2O ed il biossido HgO.

(1) Questi effetti del mercurio costituiscono quella lunga e tediosa infermità che chiamasi *malattia mercuriale*, la quale difficilmente si sana.

PROTOSSIDO DI MERCURIO. $Hg^2O=2600$.

§. **1073.** — Non si può ottenere direttamente questo ossido del mercurio; sibbene lo si può ricavare dai sali dei quali esso è la base. Così se in una soluzione di potassa caustica nell'alcool si versa una soluzione di nitrato di protossido di mercurio, tosto si ottiene un precipitato, che è di protossido di mercurio.

Egualmente si ottiene quest'ossido facendo reagire a freddo una soluzione concentrata di potassa con protocloruro di mercurio.

È una polvere nera insolubile nell'acqua, insipida ed inodora; la sua densità è $=10,074$; è grandemente instabile; il calore moderato ($+100°$) lo converte in un miscuglio di biossido e di mercurio metallico. Il medesimo cangiamento si produce dai raggi diretti del sole.

§. **1074.** — Si compone il protossido di mercurio in 100 parti da

Mercurio	96,15
Ossigeno	3,85
	100,00

Se si cerca colla scorta di questi numeri quanto di metallo si trovi in quest'ossido combinato con 100 di ossigeno, trovasi il numero 2500, il quale per conseguenza dovrebbe considerarsi come il numero equivalente del mercurio. I chimici tuttavia, per considerazioni speciali che qui sarebbe troppo lungo l'esporre, dividono questo numero per 2, e ritengono per equivalente del mercurio il numero 1250. La formola pertanto del protossido di mercurio sarà Hg^2O.

Quest'ossido si combina cogli acidi, e forma sali nei quali le basi potenti, quali sono la potassa, la soda, l'ammoniaca, determinano la formazione di un precipitato nero di protossido di mercurio, in cui tuttavia spesso si trovano mescolati biossido di mercurio e mercurio metallico. Questi sali sciogliendosi nell'acqua facilmente si risolvono in sali acidi solubili, ed in sali basici che si precipitano.

Biossido di Mercurio. $HgO=1350$.

§. **1075.** — Quando si tiene per lungo tempo il mercurio metallico puro a temperatura di +350°, che è quella della sua bollizione, ed in vaso assai ampio, ed in contatto con l'aria atmosferica, scorgesi formarsi alla superficie del metallo una leggera velatura di un polviscolo rosso, che a poco a poco si fa più considerevole, finchè vi fa uno strato sensibile, il quale è di biossido di mercurio (1), a cui gli antichi chimici, a cagione del suo modo di produzione, diedero il nome di *mercurio precipitato per sè*.

Si prepara il biossido di mercurio, che si trova in commercio, decomponendo per mezzo del calore il nitrato di biossido di mercurio. Se il sale è in grossi cristalli, l'ossido ha colore giallo ranciato ed è cristallino. Se invece si adopera nitrato in polvere, si conseguisce un biossido polveroso, e di colore giallo ranciato. Se poi il sale è in piccoli cristalli, si ottiene biossido di mercurio, quale lo esige il commercio, di colore rosso, e cristallino.

Si ottiene altresì biossido di mercurio, quando con potassa o soda caustica si decompone un sale di cui esso sia la base, ad esempio il bicloruro di mercurio. Il biossido che in tal modo si conseguisce, è giallo.

È il biossido di mercurio composto in 100 parti da

Mercurio	92,59
Ossigeno :	7,41
	100,00

dal che si deduce che in esso 1250 di mercurio, ossia 1 eq., si trovano in combinazione con 100 di ossigeno. Quest'ossido, la cui formola è HgO, chiamasi tuttavia biossido, siccome quello che contiene ossigeno in proporzione doppia di quella che si contiene nel protossido.

(1) Quest'operazione si fa in un ampio pallone, collocato su di un bagno di sabbia, ed al cui collo si adatta un tubo lungo ed affilato al suo estremo libero. L'uso di questo tubo è di condensare i vapori di mercurio, e ricondurli dentro il pallone.

§. **1076.** — Il biossido di mercurio è instabile; si decompone a +400° circa, e si risolve in mercurio ed ossigeno. Una simile decomposizione esso soffre sotto l'influenza della luce solare diretta. A temperatura inferiore a +400°, esso prende un colore scuro, cui perde tuttavia col raffreddamento.

Pochissimo solubile nell'acqua, quest'ossido si discioglie in parecchi acidi, i quali fanno con esso sali solubili; tali sono l'acido nitrico, il cloridrico ecc.

Posto a contatto coll'acido solforoso, il biossido di mercurio lo converte in acido solforico. In generale quest'ossido si deve considerare siccome un agente ossidante. Triturato con solfo e scaldato con esso, detuona, con produzione istantanea d'acido solforoso e di vapori di mercurio. Egualmente fa esplosione il misto di biossido di mercurio e fosforo.

Mercurio e Solfo.

§. **1077.** — Due solfuri forma il mercurio; uno, il monosolfuro Hg^2S, corrispondente al protossido; l'altro, il bisolfuro HgS, corrispondente al biossido.

Protosolfuro di Mercurio. Hg^2S=2700.

§. **1078.** — Questo solfuro si genera allorquando si versa una soluzione di un sale a base di protossido di mercurio entro soluzione di un monosolfuro alcalino; si fa tra il solfuro ed il protossido di mercurio scambio di componenti, onde nasce il composto Hg^2S.

Egualmente si genera questo solfuro allorquando si fa venire una corrente d'acido solfidrico entro una soluzione di nitrato di protossido di mercurio.

Questo solfuro (di cui ci basta aver detto queste poche parole, essendochè esso non ha applicazioni nelle arti chimiche) si compone in 100 parti di

Mercurio	92,59
Solfo	7,41
	100,00

dalla quale composizione si deduce la formola Hg^2S, rappresentante la combinazione di due eq. di mercurio con 1 eq. di solfo.

Come il protossido, questo solfuro è instabile, e facilmente si converte in un misto di bisolfuro e di mercurio metallico. Basta a ciò che si sottoponga a temperatura alquanto elevata.

Questo solfuro è insolubile nell'acqua, insolubile nell'acido nitrico a freddo, solubile in una soluzione di potassa caustica.

Bisolfuro di Mercurio. $HgS = 1450$.

§. **1079.** — Questo solfuro di mercurio è quel composto che in commercio si conosce sotto il nome di *cinabro* (*vermillon* dei Francesi).

È uno dei prodotti del regno minerale, e costituisce quella specie mineralogica che si designa coi nomi di *cinabro nativo* o *mercurio solforato*. È sostanza priva di splendore metallico, ha colore rosso o bruno; il suo peso specifico è $= 8,09$: è fragile e facile a polverizzarsi; scaldato sul carbone, si volatilizza compiutamente.

Si presenta spesso cristallizzato in prismi esagonali, od in piccoli cristalli che mostrano la forma di romboedri insieme combinati in diverse guise e troncati. Spesso s'incontra in masse amorfe, mammillari, o granose, o compatte, od in polvere.

È il minerale più importante da cui si ricava il mercurio; esso si associa frequentemente al mercurio nativo, ed ai solfuri di ferro e di rame. Rinomate sono le miniere di Almaden nella Spagna, e d'Idria nella Carniola. Abbondanti vene se ne scopersero in questi ultimi tempi nell'America settentrionale, ed in California.

Artificialmente si conseguisce bisolfuro di mercurio scaldando insieme a temperatura conveniente solfo e mercurio. La combinazione si effettua costantemente con grande elevazione di temperatura, la quale può determinare piccole esplosioni.

Se in una soluzione di un sale a base di biossido di mercurio si fa pervenire una corrente di gas solfidrico, si ottiene immediatamente un precipitato nero, che è appunto il bisolfuro.

Il biossido di mercurio reagendo coll'acido solfidrico, si converte in bisolfuro ($HgO+HS=HgS+HO$). Così i monosolfuri alcalini convertono in bisolfuro di mercurio il biossido di questo metallo, sia esso libero, sia combinato cogli acidi.

Il mercurio metallico, triturato per lungo tempo con solfo in proporzione conveniente, si muta pure in bisolfuro. La presenza dell'acqua favorisce la combinazione.

Quando si fa pervenire una corrente di gas solfidrico in una soluzione di bicloruro di mercurio, formasi tosto nel liquido un precipitato bianco, che è un composto di solfuro e di cloruro di mercurio, il quale poi per una maggior dose d'acido solfidrico si cangia interamente in solfuro.

§. **1080.** — In qualunque modo si prepari il bisolfuro di mercurio ha costantemente la stessa composizione in 100, cioè

Mercurio	86,20
Solfo	13,80
	100,00

e perciò la formola HgS.

Malgrado la costanza della composizione, esso si presenta tuttavia in due stati diversi, secondo il modo con cui si produsse, e nei due stati gode pure di diverse proprietà.

Il bisolfuro di mercurio ottenuto per precipitazione dal bicloruro o dai sali di biossido col mezzo dell'acido solfidrico, è di colore nero, polveroso, ed è capace di combinarsi con altri solfuri, facendo con essi le parti di base. L'acido nitrico lo decompone a caldo, disciogliendone il mercurio, e lasciando per residuo il solfo. È questa una delle modificazioni del bisolfuro di mercurio.

Il prodotto medesimo, quando si secca, quindi si scalda in un apparecchio conveniente, si sublima: esso allora fa passaggio alla seconda modificazione, ossia al solfuro rosso che chiamasi *cinabro*. Questo a differenza del solfuro nero, resiste all'azione degli acidi solforico, cloridrico, nitrico, e delle soluzioni alcaline, e non si discioglie che nell'acqua regia.

La modificazione nera del bisolfuro di mercurio si ottiene pure nel modo seguente: si faccia fondere 1 parte di solfo, poi vi si aggiungano a poco a poco 6 o 7 parti di mercurio: i due corpi si combineranno tosto con elevazione di temperatura. Se l'operazione si facesse in vaso aperto, il solfuro di mercurio si accenderebbe. Si eviterà quest'inconveniente operando in un vaso a collo angusto e lungo, ovvero che si possa chiudere con un coperchio. Si otterrà in questa maniera una massa di solfuro di mercurio, nera, priva di aspetto metallico, contenente un'eccedenza di solfo, la quale si può discacciare triturando il prodotto, e scaldandolo entro cassola di porcellana a temperatura tale che determini la volatilizzazione del solfo. La polvere nera residua si converte in cinabro rosso, ponendola in un matraccio di vetro, il quale si colloca in un bagno di sabbia, che si scalda fino a che il solfuro di mercurio si sia interamente sublimato sulla parte fredda delle pareti del matraccio. Si ottiene così una massa brillante, di colore rosso scuro, di frattura cristallina, e che triturata fornisce una polvere di colore rosso vivo.

Il passaggio del solfuro nero al solfuro rosso si fa eziandio per mezzo di reazioni per la via umida, le quali sono la base di alcuni procedimenti di fabbricazione del cinabro per uso delle arti. Così, secondo Liebig, si ottiene cinabro di elegante colore rosso, umettando con solfidrato d'ammoniaca solforato (1) il *mercurio precipitato bianco* (2) preparato di recente. Il mercurio si converte immediatamente in solfuro nero, il quale dopo breve tempo di digestione nell'eccedente solfidrato d'ammoniaca solforato, si cangia in solfuro rosso. La sua tinta si fa ancora più viva quando lo si fa digerire a dolce calore con un liscivio concentrato di potassa.

Secondo Brunner, si prepara il cinabro triturando insieme 300 parti di mercurio e 114 parti di solfo (quantità che è esattamente due volte e mezzo maggiore di quella che si richiede per convertire il mercurio in bisolfuro). La triturazione si fa a freddo, e per 2 o 3 ore continuatamente: alla massa si aggiungono 75 parti di potassa e 400 parti d'acqua. Questo miscuglio vuole essere tenuto a temperatura costante

(1) Si prepara questo sale sciogliendo solfo fino a rifiuto entro soluzione di solfidrato di ammoniaca.

(2) È questo il composto, di cui parleremo tra poco, che si ottiene decomponendo con ammoniaca il bicloruro di mercurio.

di +50°. Il solfuro che era nero, dopo qualche ora di reazione si mostra colorato in rosso (1). Ovvero si scaldano insieme il mercurio ed il solfo nelle proporzioni suindicate; il solfuro nero si polverizza, quindi si pone a digerire per più giorni con 75 parti di potassa e 450 parti d'acqua (2).

Un altro procedimento dobbiamo ancora menzionare: in esso si sublima il cinabro ordinario misto dapprima con $^{1}/_{100}$ del suo peso di solfuro d'antimonio. Dopo la sublimazione si tritura sottilmente il prodotto, e si fa digerire dapprima con soluzione di solfuro di potassio, poi con acido cloridrico, e finalmente si lava con acqua. Il prodotto di quest'operazione ha una gradazione di colore molto pregiata.

§. **1081.** — Il cinabro calcinato all'aria si decompone, e fornisce mercurio metallico ed acido solforoso. Calcinato in mescolanza con un alcali fisso, si decompone, e fornisce solfuro di metallo alcalino e mercurio metallico isolato. Scaldato in vaso chiuso, si sublima senza residuo e senza decomporsi. Sopra questi caratteri del bisolfuro di mercurio si fondano i procedimenti della sua preparazione in grande per via secca, dell'estrazione del mercurio metallico dal cinabro nativo.

(1) Per la quantità indicata di mercurio e solfo si esigono 3 ore di triturazione. Sovra questa si versa a poco a poco il liscivio caustico di potassa, agitando sempre il miscuglio; a ciò serve un pestello a testa compianata. Nel riscaldare questo miscuglio non debbesi oltrepassare la temperatura di +50°. All'acqua che si evapora vuol essere sostituita altr'acqua. Dopo 8 ore comincia a mostrarsi il colore rosso bruno. A questo punto fa mestieri evitare scrupolosamente che la temperatura si elevi sopra +45°. Se la massa si fa gelatinosa, vi si aggiunge ancora acqua. Il colore del prodotto si fa rapidamente più vivace; quando questo giunse al suo massimo grado, si toglie il recipiente del fuoco, e si lascia ancora per qualche ora in luogo tiepido. L'operazione intera dura da 10 a 12 ore, e più se si opera su maggiori proporzioni di materia. Il cinabro si lava con acqua, e per decantazione si separa dal mercurio metallico.

(2) Come si vede, la preparazione del cinabro per via umida riesce specialmente in virtù della reazione colla potassa, la quale, reagendo sul solfuro nero, lo converte in solfuro rosso. Come ciò avvenga, è cosa non ancora spiegata a dovere; forse si forma un solfuro doppio di potassio e mercurio, che decomponendosi abbandona il solfuro di mercurio. Nel procedimento di Liebig, a vece del solfuro di potassio, reagisce sul solfuro di mercurio il solfidrato d'ammoniaca solforato.

§. 1082. — Il cinabro è una delle sostanze più pregiate come materie coloranti inservienti alla pittura, alla fabbricazione delle carte stampate ecc. A tal uso si adoperò per lungo tempo il cinabro nativo, di cui si sceglievano i cristalli più puri, e si trituravano in polvere sottilissima. Una varietà di cinabro molto pregiata è quella che proviene dalla Cina, e la cui preparazione sembra consistere nel far reagire una soluzione alcalina sopra il solfo ed il mercurio insieme mescolati. Oramai non v'ha pittore che ricorra ad altro cinabro fuor quello che si prepara artificialmente coi procedimenti che abbiamo superiormente esposti. Se ne trova in commercio con gradazioni di colore diverse. Esso è inalterabile all'aria. Si adopera nella fabbricazione della ceralacca rossa; ed in questo uso si preferisce, come dicemmo, al cromato basico di piombo, in virtù della sua inalterabilità sotto l'azione delle materie resinose.

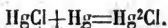
Si adultera talvolta il cinabro dai venditori, con mescervi o polvere di mattoni, o minio (ossido rosso di piombo), o colcotar (sesquiossido di ferro). La presenza di questi corpi stranieri si fa palese tosto quando si scaldi una porzione di cinabro alla fiamma del cannello, od in un tubetto di vetro. Il cinabro si disperde in vapori, o si sublima, mentre le altre sostanze accennate, perchè fisse, rimangono come residuo, e facilmente si riconoscono ai loro caratteri fisici e chimici. La polvere di mattoni ed il sesquiossido di ferro non si alterano per la calcinazione; il minio passa a litargirio.

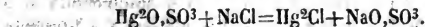
Mercurio e Cloro.

§. 1083.—Il cloro ed il mercurio hanno grandissima tendenza a contrarre chimica combinazione; basta per ciò che essi vengano a reciproco contatto: anche alla temperatura ordinaria il mercurio è vivamente aggredito dal cloro. I prodotti che da questa reazione si ottengono, variano secondo la proporzione dei due corpi. Si conoscono due cloruri di mercurio, il *protocloruro* Hg^2Cl, ed il *bicloruro* HgCl.

PROTOCLORURO DI MERCURIO. $Hg^2Cl=2943$.

§. **1084**. — Ad ottenere protocloruro di mercurio si ricorre ordinariamente ad una mescolanza di bicloruro di mercurio e di mercurio metallico nelle proporzioni dei loro equivalenti, cioè 1693 di bicloruro, e 1250 di mercurio metallico; si triturano insieme questi due corpi in un mortaio di legno insieme con alquanto d'acqua o spirito di vino, finchè tutto il mercurio sia scomparso. Si pone allora il miscuglio in luogo caldo, dove l'acqua e l'alcool si evaporino. La massa seccata a dovere s'introduce in un matraccio a fondo piano, che si colloca in un bagno di sabbia in cui lo si scalda gradatamente. Il protocloruro si sublima sulla parte fredda del matraccio, e vi forma una crosta cristallina, che si toglie col rompere il matraccio. La reazione è semplicissima, e consiste nell'addizione che si fa di 1 eq. di mercurio ad 1 eq. di bicloruro.

$$HgCl+Hg=Hg^2Cl.$$

Se si scalda un miscuglio di sale marino e di solfato di protossido di mercurio, si ottiene pure protocloruro di mercurio. La reazione si esprime dall'equazione seguente:

$$Hg^2O,SO^3+NaCl=Hg^2Cl+NaO,SO^3.$$

Dal che si scorge che il residuo deve essere solfato di soda.

Si genera protocloruro di mercurio ogni qual volta si tratta con acido cloridrico il protossido di mercurio ($Hg^2O+HCl=Hg^2Cl+HO$); o quando ad una soluzione di un sale a base di protossido di mercurio si aggiunge un cloruro alcalino. Così avviene quando in una soluzione di nitrato di protossido di mercurio si versa una soluzione di cloruro di sodio.

$$Hg^2O,AzO^5+NaCl=Hg^2Cl+NaO,AzO^5.$$

§. **1085**. — Il protocloruro di mercurio s'incontra talvolta in natura, compagno dei depositi di solfuro di mercurio; così esso si trova nelle miniere di Almaden, d'Idria ecc. I mineralogi lo designano coi nomi di *calomelano*, *mercurio muriatato*, *mercurio corneo ecc.* È sostanza bianca, fragile, insolubile nell'acqua; ha densità $=6,50$; è volatile senza residuo. Esso si presenta ora cri-

stallizzato, ora in masse mammillari o fibrose, ora sotto forma di leggere incrostazioni. È una specie mineralogica assai rara.

Il protocloruro di mercurio si compone in 100 parti di

Mercurio	84,95
Cloro	15,05
	100,00

Onde la sua formola Hg^2Cl.

§. **1086.** — Il protocloruro di mercurio, che in medicina e nelle farmacie prende il nome di *mercurio dolce* o di *calomelano*, è bianco, inodoro, insipido, volatile. Cristallizza per sublimazione in prismi a quattro facce, terminati da piramidi quadrilatere. È insolubile nell'acqua fredda, insolubile nell'alcool, si scioglie in 12000 volte il suo peso d'acqua bollente. Fregato nell'oscurità si mostra fosforescente.

Reagendo cogli alcali si decompone e si fa nero per protossido di mercurio isolato: sotto l'influenza dei cloruri alcalini si cangia in parte in mercurio metallico ed in bicloruro, specialmente in presenza delle sostanze organiche. Si decompone sotto l'influenza della luce in bicloruro e mercurio metallico. Una parziale alterazione identica a questa si produce dal calore; così nel sublimare il protocloruro di mercurio si conseguisce per lo più alquanto bicloruro. L'acido cloridrico bollente lo cangia in bicloruro e mercurio. Il cloro lo converte immediatamente in bicloruro.

$$(Hg^2Cl + Cl = Hg^2Cl^2 = 2HgCl).$$

L'acido nitrico lo discioglie, e lo cangia in un miscuglio di bicloruro e di nitrato di biossido. Scaldato con un alcali (potassa, soda, calce ecc.) si risolve in cloruro alcalino ed in mercurio metallico.

È il protocloruro di mercurio impiegato esclusivamente nella medicina; nelle arti esso non riceve applicazioni (1).

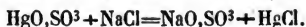
(1) Il protocloruro di mercurio è a piccole dosi un rimedio lodatissimo in alcune malattie. A dosi elevate è veleno. Ad ogni modo vuole essere custodito come sostanza che può tornare pericolosa.

Bicloruro di Mercurio. HgCl=1693.

§. **1087**. — Il biossido di mercurio disciogliendosi nell'acido cloridrico si converte in bicloruro. Si fa tra i due corpi scambio reciproco di componenti, giusta l'equazione

$$HgO+HCl=HgCl+HO.$$

Si ottiene per via secca il bicloruro di mercurio, scaldando in un apparecchio sublimatorio un miscuglio di solfato di biossido di mercurio e sale marino.

$$HgO,SO^3+NaCl=NaO,SO^3+HgCl.$$

L'operazione si eseguisce, come pel protocloruro, in un matraccio a fondo piano che si scalda in bagno di sabbia; il residuo è solfato di soda. Al miscuglio da cui si sublima il bicloruro di mercurio, si aggiunge per lo più alquanto biossido di manganese, forse coll'intendimento di fornire alla massa alquanto ossigeno, perchè tutto il mercurio si converta in biossido, quando una parte si trovasse allo stato di protossido nel solfato. La sublimazione si conduce lentamente; quando essa è presso a poco giunta al suo termine, si eleva alquanto la temperatura, perchè il prodotto prenda coesione, poi raffreddato il vaso sublimatorio, si estrae il bicloruro.

Si compone il bicloruro di mercurio in 100 parti di

Mercurio	73,83
Cloro	26,17
	100,00

Onde la sua formola HgCl, esprimente il composto di 1 eq. di mercurio, e di 1 eq. di cloro.

§. **1087** *bis*. — Il bicloruro di mercurio, che prende in commercio il nome di *mercurio sublimato corrosivo*, è bianco, d'aspetto perlato, trasparente, di sapore acre, spiacevole, metallico: solubile assai nell'acqua: 100 parti di questa ne sciolgono parti 6,57 a +10°; 7,39 a +20° — 11,34 a +50°; 24,3 a +80° e 53,96 a +100°; onde la sua soluzione fatta a caldo fornisce col raffreddamento buona parte del sale in cristalli.

È solubile in 3 volte il suo peso d'alcool: è pure solubile nell'etere. I suoi cristalli sono prismi romboidali, quando si ottengono per via umida: ottenuti per via secca hanno forma ottaedrica a base rettangolare. I cristalli sono, nei due casi, anidri. Triturato con mercurio si cangia in protocloruro. Si discioglie senza alterazione negli acidi nitrico e cloridrico. Le sue soluzioni decomposte cogli alcali forniscono biossido di mercurio, di colore giallo-rosso: se la quantità del precipitante non è sufficiente, si ottiena un ossicloruro di mercurio. Se si fa bollire una soluzione di bicloruro di mercurio con biossido di mercurio, si conseguisce ancora un ossicloruro. Sotto l'influenza della luce il bicloruro di mercurio misto con sostanze organiche, è decomposto, e ridotto a protocloruro.

Versando soluzione di bicloruro di mercurio entro ammoniaca liquida, si ottiene un precipitato, che è un composto di 1 eq. di bicloruro di mercurio, ed un eq. d'ammoniaca, in cui ad 1 eq. d'idrogeno si sostituì 1 eq. di mercurio. La composizione di questo corpo si esprime pertanto della formola $HgCl + AzHgH^2$: è il composto che nelle farmacie prende il nome di *mercurio precipitato bianco*, e che i chimici designano col nome di *cloro amiduro di mercurio*.

Il bicloruro di mercurio reagendo con protocloruro di stagno si converte dapprima in protocloruro di mercurio insolubile, poi in mercurio metallico sommamente diviso, il quale in sul precipitarsi apparisce come una polvere bigia, poi, col riscaldamento, e specialmente in un liquido acido per eccedenza d'acido cloridrico, si riunisce in un globetto di mercurio.

§. **1088.** — È il bicloruro di mercurio uno dei più gagliardi veleni, ed opera come tale anche in piccole dosi. La medicina se ne vale come di rimedio potentissimo, di cui tuttavia è necessario moderare prudentemente l'azione, e che non va sempre esente da pericoli. Quindi questa sostanza vuole essere custodita gelosamente, e maneggiata con prudenza. I suoi vapori riescono perniciosissimi quando coll'aria s'introducono nelle vie della respirazione.

Si adopera il bicloruro di mercurio come antisettico negli anfiteatri d'anatomia, per conservare preparazioni fresche.

S'impiega pure il bicloruro di mercurio nell'incisione sull'acciaio: il ferro in contatto di questo sale si converte in cloruro, e precipita il mercurio.

Come corpo ossidante, il bicloruro di mercurio si adopera nella fabbricazione delle tele stampate a modo di riserva, specialmente pei colori azzurri d'indaco.

Mercurio e Iodio.

§. **1089.**—Come il cloro, così il iodio si combina con molta prontezza al mercurio. Si conoscono due ioduri di questo metallo, corrispondenti ai cloruri.

Protoioduro di mercurio. Hg^2I=4086.

§. **1090.** — Si ottiene il protoioduro di mercurio in due modi specialmente. Triturando mercurio in proporzioni convenienti con iodio inumidito con alquanto alcool: il mercurio a poco a poco scompare e si converte in una polvere verde-giallognola, che è il protoioduro. Precipitando protoioduro di mercurio, il che si fa aggiungendo ad una soluzione di un sale a base di protossido di mercurio, una soluzione di un ioduro solubile (ioduro di potassio).

È il protoioduro di mercurio una polvere verde, insolubile nell'acqua: scaldato si fonde e si sublima senza alterazione, purchè il calore si applichi rapidamente. Un lento riscaldamento lo trasforma in mercurio metallico ed in biioduro. Egualmente opera sovr'esso la luce diretta. L'acido cloridrico, ed i ioduri alcalini vi producono la stessa alterazione. I ioduri alcalini lo disciolgono sensibilmente.

È uno dei preparati di mercurio che si impiegano nella medicina.

Biioduro di mercurio. HgI=2836.

§. **1091.** — Se si triturano insieme in un mortaio 1 eq. di mercurio =1250 ed 1 eq. di iodio =1586 con alquanto alcoole, si ottiene una polvere rossa, che è appunto il biioduro di mercurio, composto in 100 parti da

Mercurio	44,07
Iodio	55,93
	100,00

e la cui formola è HgI.

Si genera biioduro di mercurio quando si precipita una soluzione di un sale a base di biossido di mercurio con una soluzione di ioduro di potassio.

Il biioduro di mercurio è una polvere di colore rosso-vivo analogo a quello del cinabro, poco solubile nell'acqua (una parte di biioduro in 150 parti d'acqua fredda), solubile nell'alcool, specialmente a caldo: le sue soluzioni sono incolore, e col raffreddamento lo forniscono in cristalli, i quali sono vivamente colorati in rosso se la cristallizzazione procede lentamente, e si tingono in giallo quando si ottengono per via di cristallizzazione lenta. Si discioglie facilmente il biioduro di mercurio in una soluzione di ioduro di potassio: quando pertanto si tenta di precipitare un sale di mercurio con ioduro di potassio, se si eccede nella proporzione di questo sale, si ridiscioglie il precipitato che erasi formato in principio della reazione.

La ridissoluzione del precipitato è la conseguenza della formazione di un doppio ioduro di mercurio e di potassio (iodomercurato di ioduro di potassio (KI,2HgI+3HO) solubile, nel quale il ioduro di mercurio fa le parti d'acido. Composti analoghi al iodomercurato sopraddetto forma il biioduro di mercurio coi ioduri di sodio, bario, stronzio, e col iodidrato d'ammoniaca.

Si può ottenere biioduro di mercurio cristallizzato, disciogliendolo a caldo in una soluzione di ioduro di potassio, ed abbandonando il liquido al raffreddamento. Il biioduro prende la forma di ottaedri a base quadrata.

Il biioduro di mercurio si combina pure col bicloruro di mercurio.

Il biioduro di mercurio entra facilmente in fusione per l'azione del calore, ed a temperatura conveniente si sublima, prendendo la forma di prismi retti a base romboidale. Il biioduro sublimato di recente è giallo, abbandonato a sè ripiglia il colore rosso del biioduro ottenuto per precipitazione, e la forma ottaedrica

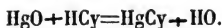
Il biioduro di mercurio si decompone in contatto del ferro, dello

zinco, del rame ecc., in presenza dell'acqua: si formano ioduri di ferro, zinco ecc. e si precipita mercurio.

Fu consigliato ed adoperato il biioduro di mercurio nella pittura ad olio: ma esso è assai meno conveniente che il cinabro. Lo si usa più utilmente nella pittura all'acquarello. Si cercò di fissare questo composto mercuriale sopra le tele nella tintura ed impressione delle medesime; sfortunatamente il biioduro di mercurio è facilmente alterabile, e si decompone sotto l'influenza della luce.

Mercurio e Cianogeno.
Bicianuro di mercurio. $HgCy=1575$.

§. **1092.** — Il biossido di mercurio posto in contatto con acido cianidrico gasoso reagisce con questo: la reciproca azione dei due corpi è accompagnata da sviluppamento di calore; i prodotti ne sono acqua e bicianuro di mercurio.

$$HgO + HCy = HgCy + HO.$$

Si prepara il bicianuro di mercurio facendo bollire entro 8 parti d'acqua distillata, 2 parti di azzurro di Berlino ridotto in polvere sottile, ed 1 parte di biossido di mercurio. Nella reazione il mercurio cede il suo ossigeno al ferro dell'azzurro di Berlino, e da questo toglie il cianogeno che lo converte in bicianuro. La soluzione così ottenuta e bollente si filtra, e colla evaporazione si concentra finchè raffreddata fornisca cristalli di bicianuro.

Si può pure disciogliere biossido di mercurio nell'acido cianidrico liquido, quale si ottiene decomponendo il ferrocianuro di potassio con acido solforico (§. 146).

L'affinità del mercurio pel cianogeno è assai potente. Il biossido di mercurio decompone tutti i cianuri, prendendone il cianogeno, e cedendo il suo ossigeno ai loro radicali. Il cianuro di potassio è esso pure decomposto dal biossido di mercurio, talchè dal reagire di questi due corpi nascono bicianuro di mercurio e potassa caustica ($KCy + HgO = KO + HgCy$).

Il bicianuro di mercurio si compone in 100 parti di

Mercurio	79,36
Cianogeno	20,64
	100,00

Esso pertanto risulta da 1 eq. di mercurio =1250 ed 1 eq. di cianogeno =325 giusta la formola HgCy.

§. **1093**. — Il cianuro di mercurio è bianco, inodoro, dotato di notevole densità (2,76); ha sapore metallico pungente, è solubile nell'acqua più a caldo che a freddo; cristallizza in prismi quadrilateri, opachi; è poco solubile nell'alcool. Scaldato a calore rosso si decompone nei suoi due componenti, mercurio metallico e cianogeno. Egli è appunto di questo sale che i chimici si valgono per preparare il gas cianogeno (v. §. 143).

Questo sale si discioglie in una soluzione di potassa caustica bollente senza decomporsi: si discioglie pure senza decomposizione nell'acido nitrico; lo decompongono per l'incontro gli acidi cloridrico, solfidrico, iodidrico, i quali generano cloruro, solfuro, ioduro di mercurio, ed acido cianidrico.

È il bicianuro di mercurio una sostanza grandemente velenosa, o da custodirsi colle massime possibili cautele.

Protossido di mercurio ed Acido solforico.
Solfato di protossido di mercurio. $Hg^2O,SO^3=3100$.

§. **1094**. — Questo sale si prepara scaldando 1 parte di mercurio con 1 1|2 parti di acido solforico concentrato, continuando la reazione finchè cessi lo sprigionamento dell'acido solforoso, ed il mercurio sia tutto convertito in una polvere bianca. È mestieri tenere la temperatura delle materie reagenti al dissotto di quella a cui l'acido bollirebbe, e ciò affine di evitare la formazione del solfato di biossido di mercurio. La massa salina si può lavare con poc'acqua. È solubile in 500 volte il suo peso d'acqua fredda, ed in 300 d'acqua bollente. Decomposto da un alcali, fornisce protossido di mercurio.

La sua formola, che abbiamo addotta, corrisponde alla composizione seguente:

Protossido di mercurio . . .	72,97
Acido solforico.	27,03
	100,00

Biossido di mercurio ed Acido solforico.
Solfato di biossido di mercurio. $HgO,SO^3=1850$.

§. **1095.** — Si ottiene solfato di biossido di mercurio quando si fanno bollire 4 parti di mercurio metallico e 5 parti d'acido solforico concentrato. La reazione ha per effetto la fissazione di ossigeno sopra il mercurio, a dispendio di una parte dell'acido solforico, la quale si decompone e si sprigiona convertita in acido solforoso. Il biossido contrae tosto combinazione coll'acido solforico non ancora decomposto.

$$Hg+2SO^3=HgO,SO^3+SO^2.$$

Quest'equazione indica che per convertire in solfato 1250 parti di mercurio metallico è mestieri impiegare 1225 parti d'acido solforico monoidratato. In pratica s'impiega una proporzione di poco maggiore d'acido solforico, onde una parte di esso rimane libera dopo la reazione. Questa preparazione si eseguisce in una storta; a questa si aggiunge un pallone tubulato a cui sia annesso un tubo che conduca l'acido solforoso a disperdersi fuori del laboratorio, o meglio a saturare potassa, o soda, o calce, ed a preparare perciò i solfiti di queste basi. Tutto essendosi disciolto il mercurio, il liquido acido depone col raffreddamento una massa salina bianca, formata di cristalli prismatici, i quali sono di solfato di biossido di mercurio.

Si compone questo sale in 100 parti da

Biossido di mercurio	72,97
Acido solforico	27,03
	100,00

onde la sua formola HgO,SO^3.

Il solfato di biossido di mercurio è deliquescente: sciolto in molta

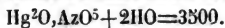
acqua si decompone in un sale basico ($3(HgO),SO^3$) che si precipita, ed in solfato che rimane in soluzione mercè l'acido solforico fattosi libero. Il solfato basico summenzionato prende il nome di *turbito minerale* (1).

Il solfato di biossido di mercurio serve alla preparazione del bicloruro di mercurio, o mercurio sublimato corrosivo.

Protossido di mercurio ed Acido nitrico.

§. **1096.** — Il protossido di mercurio sembra capace di combinarsi in molte proporzioni coll'acido nitrico. Non sarebbe opportuno per noi il consacrare molte parole alla descrizione dei sali che in tal modo si generano; ci basterà il discorrere in breve del seguente.

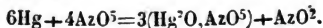
Nitrato neutro di protossido di mercurio.

$$Hg^2O,AzO^5+2HO=3500.$$

§. **1097.** — Si ottiene questo sale facendo reagire a freddo l'acido nitrico sul mercurio metallico in eccedenza. Nell'estate è mestieri tenere il vaso in cui si fa la reazione, immerso costantemente nell'acqua fredda: in inverno giova che il vaso stesso sia collocato in una camera non riscaldata. La reazione si fa lentissima e con isvolgimento di biossido d'azoto: il mercurio frattanto si copre di cristalli bianchi trasparenti, di nitrato di protossido di mercurio. Si compongono i detti cristalli di

Protossido di mercurio . . .	74,28
Acido nitrico	19,28
Acqua	6,44
	100,00

(1) Questo solfato basico è dotato di bel colore giallo citrino: è insolubile nell'acqua. Quando è umido ed è esposto alla luce, si annerisce. Si consigliò come colore per la pittura, ma non può a tale uso impiegarsi con vantaggio.

Dal che si deduce che essi si compongono di 1 eq. di protossido di mercurio, 1 eq. d'acido nitrico, e 2 eq. d'acqua: essi hanno perciò la formola Hg^2O,AzO^5+2HO. La loro formazione si esprime dall'equazione seguente

$$6Hg+4AzO^5=3(Hg^2O,AzO^5)+AzO^2.$$

§. **1098**. — Il nitrato neutro di protossido di mercurio è bianco, ha sapore pungente astringente, esposto alla luce del sole si colora in giallo; in contatto coll'epidermide della mano la tinge in porporino.

È solubile senza decomposizione in piccola proporzione d'acqua; in una grande quantità di questo sciogliente si decompone in nitrato basico che si precipita, e nitrato acido che rimane sciolto. Sottoposto per lungo tempo all'azione dell'acqua bollente si decompone; fornisce un precipitato nero, che è un miscuglio di mercurio metallico, e di un nitrato a base di protossido e di biossido di mercurio.

Le basi, decomponendo il nitrato di protossido di mercurio, ne precipitano protossido di questo metallo.

Il nitrato di protossido di mercurio, od una preparazione di cui esso è il principale ingrediente, si adopera affine di dare ai peli la proprietà di unirsi insieme in un feltro (*feutre* dei Francesi) ossia di imbricarsi, ed intrecciarsi insieme cosifattamente da costituire una specie di tessuto, quale è quello ad esempio dei cappelli di pelo. Questo modo di preparazione dei peli è quello che dicesi *Secrétage.*

Biossido di mercurio ed acido nitrico.

§. **1099**. — Parecchie combinazioni si conoscono dell'acido nitrico col biossido di mercurio.

Disciogliendo biossido di mercurio nell'acido nitrico in eccedenza, si ottiene un liquido sciropposo denso in cui sta sciolto il nitrato neutro di biossido di mercurio; il detto liquido conservato lungo tempo fornisce cristalli voluminosi, i quali si compongono di 2 eq. di nitrato neutro di biossido e d'1 eq. d'acqua. $(2(HgO,AzO^5)+HO)$.

La soluzione sciropposa del sale precedente può disciogliere nuovo biossido di mercurio; in tal modo si genera un nitrato basico che ha per formola $2(HgO),AzO^5+HO$.

I nitrati di biossido di mercurio summenzionati decompongonsi spontaneamente in contatto con molta acqua, e danno un precipitato basico, che risulta da 3 eq. di biossido di mercurio, 1 eq. d'acido nitrico, ed un eq. d'acqua. $3(HgO),AzO^5+HO$.

Si forma nitrato di biossido di mercurio quando si discioglie mercurio metallico entro molto acido nitrico; la reazione succede più pronta se concorra l'azione del calore.

Il nitrato di biossido di mercurio si impiega nell'indoratura del bronzo col mezzo dell'amalgama d'oro: i pezzi da indorarsi dopo essere stati convenientemente avvivati, sono coperti d'un sottil velo di soluzione di nitrato di biossido di mercurio, e disposti così a coprirsi regolarmente d'amalgama d'oro.

Il nitrato di biossido di mercurio si adopera nella fabbricazione del fulminato di mercurio.

BIOSSIDO DI MERCURIO ED ACIDO FULMINICO.
FULMINATO DI MERCURIO. $2(HgO),Cy^2O^2=3550$.

§. 1100. — Il fulminato di mercurio, detto anche *mercurio fulminante*, o polvere di Howard, è un composto di biossido di mercurio con uno degli acidi ossigenati del cianogeno, quello cioè che chiamasi *acido fulminico* (v. §. 145).

Già dicemmo che si conoscono composti di cianogeno e di ossigeno; i quali hanno capacità di combinarsi colle basi e salificarle. Tra questi è da annoverarsi l'acido fulminico, nel quale il cianogeno e l'ossigeno sono nei rapporti di 1 eq. del primo ad 1 eq. del secondo (1). La formola pertanto dell'acido fulminico dovrebbe essere CyO. Convengono tuttavia i chimici nel duplicarla, onde essa di-

(1) L'acido fulminico ed i fulminati prestarono ampia materia agli studi dei chimici, i quali non hanno tutti la stessa opinione sul modo con cui debbano ammettersi aggruppate le molecole elementari che li compongono. Le considerazioni alle quali potrebbe dare occasione la teoria della formazione di questi corpi e delle loro reazioni sarebbero fuor di luogo in questo Manuale. Diremo poco per ora intorno al fulminato di mercurio, riservandoci di esporne le applicazioni all'innescamento delle arme nel Vol. III di quest'opera.

venta Cy^2O^2. Nel fulminato di mercurio questa quantità d'acido =850 satura una quantità di biossido di mercurio =2700 ossia 2 eq. Per la qual cosa la formola del fulminato di mercurio è $2(HgO),Cy^2O^2$.

In 100 parti questo sale contiene

Biossido di mercurio	76,05
Acido fulminico.	23,95
	100,00

Si prepara il fulminato di mercurio nel seguente modo. 1 parte di mercurio ben puro si discioglie in 12 parti d'acido nitrico purissimo segnante gr. 38 o 40 all'areometro di Baumé. La dissoluzione essendo compiuta si versa il liquido ottenuto in un'ampia storta di vetro tubulata, in cui si contengano 11 parti d'alcoole a 85 od 88 gr. dell'alcoolimetro di Gay-Lussac (35 o 38 gr. dell'areometro di Baumé). Fatto il miscuglio lo si scalda moderatamente finchè si manifesti una viva reazione. Abbondanti vapori di materie volatili si svolgono tosto, insieme con prodotti gasosi. A condensare le materie vaporose giova che alla storta sia unita una serie di apparecchi refrigeratori, i quali si terminino con un ultimo tubo che conduca i prodotti gasosi o sotto un camino, o fuori del laboratorio. Lo sprigionamento dei gas e dei vapori si fa talvolta troppo rapido, ed in tal caso giova aggiungere al miscuglio alquanto alcool. Inoltre è precauzione necessaria l'adoperare una storta di grande capacità in proporzione della quantità di materia che vi reagisce, affinchè questa, tuttochè si rigonfi, non trabocchi pel collo della storta negli apparecchi condensatori. La reazione, viva in sul suo principiare, a poco a poco si fa calma, mentre in seno al liquido si depone un sale sotto forma di piccoli cristalli aghiformi di colore bianco bruniccio. Cessata la reazione, e raffreddato compiutamente il miscuglio, si decanta il liquido sovrastante: il sale si mesce e si agita con alquanta acqua fredda, quindi si raccoglie sovra un filtro su cui si lava finchè l'acqua di lavatura non abbia più sensibile reazione acida. A questo punto si toglie il filtro dall'imbuto, ed involto con carta sciugante si pone sopra uno strato alquanto alto di ceneri, lisciviate dapprima e seccate, le quali attraggono dal sale l'acqua che ancora lo imbeve.

Le proporzioni di mercurio, acido nitrico, ed alcool che si adoperano nella suddescritta preparazione non sono le medesime presso i diversi fabbricanti di questo prodotto. Nella fabbrica del Governo di Francia stabilita a Montreuil presso Parigi si disciolgono per ogni operazione 300 gr. di mercurio in 3180 gr. d'acido nitrico a 40° gradi dell'areometro, e la dissoluzione si fa reagire con 2 litri e 1|2 d'alcool a 90 gradi dell'areometro centesimale di Gay-Lussac, ossia a gradi 39 dell'areometro di Baumé. Nella fabbrica del nostro Governo presso il R. Arsenale, s'impiegano le proporzioni seguenti: 1 parte di mercurio, parti 9,75 d'acido nitrico a 35° dell'areometro di Baumé, e parti 11,20 d'alcool a 36° di Baumé. Adoperando queste ultime proporzioni la reazione procede regolarmente, e non è mestieri di moderarla con nuova addizione d'alcool. Nella reazione che genera il fulminato di mercurio si osserva spesso ridursi una notevole quantità di mercurio. Le proporzioni di materie reagenti che abbiam detto essere adottate nel nostro R. Arsenale, sono tali che la riduzione del mercurio riesce pressochè nulla. Ad ogni modo il mercurio ridotto può facilmente separarsi dal fulminato.

Dicemmo doversi disciogliere il mercurio nell'acido nitrico. Giova aggiungere essere indispensabile che la dissoluzione essendo compiuta, non si continui nel riscaldarla. La continuata azione del calore discaccerebbe dal liquido i prodotti nitrosi, i quali, generatisi nella reazione dell'acido sul mercurio, rimasero sciolti nell'eccedente acido nitrico, e lo colorano in giallo ranciato. Se, terminata la dissoluzione del mercurio, si portasse il liquido alla bollizione, e vi si mantenesse fino a disparizione totale dei vapori nitrosi, poi si versasse nell'alcoole, si otterrebbe una reazione assai diversa, per la quale si produrrebbe un sale di mercurio bianco di neve, non detonante, che si può considerare come un composto di nitrato di mercurio con un nitrato d'etere, in cui a 5 eq. d'idrogeno si troverebbero sostituiti 5 eq. di mercurio.

La reazione per la quale si genera il fulminato di mercurio è assai complessa, come complessi sono i prodotti gasosi o volatili che se ne sprigionano, cioè acido carbonico, biossido d'azoto, acido iponitrico, gli eteri formico, acetico, nitroso, ecc. (1).

(1) Tutti questi eteri si decompongono in presenza di una base potente, e forniscono quantità non spregevoli d'alcool, il quale si può ricuperare per via di distillazione.

Evidentemente l'azoto dell'acido fulminico è fornito dall'acido nitrico, ed il carbonio è fornito dall'alcool. L'acido nitrico ossida pure una parte degli elementi dell'alcool, onde i prodotti di ossidazione che si sprigionano, cioè acqua, acido carbonico, ecc. (1).

§. **1101**. — Il fulminato di mercurio è un sale inodoro, di sapore astringente metallico; è perfettamente neutro; è pochissimo solubile nell'acqua fredda, più solubile nell'acqua bollente, dalla quale si separa per raffreddamento in cristalli incolori, aghiformi, brillanti come la seta. Esposto alla luce solare si tinge in nero.

La proprietà la più essenziale di questo sale consiste nello scoppiare violentemente, quando venga percosso e fregato fra corpi duri.

L'esperienza dimostrò che quando questo sale è secco, scoppia facilmente se venga percosso tra ferro e ferro, meno facilmente tra ferro e bronzo, difficilmente tra marmo e vetro, o tra marmo e marmo, o vetro e vetro. Scoppia con facilità grande per fregamento tra due pezzi di legno, meno facilmente per fregamento tra marmo e marmo, ferro e ferro, ferro e marmo, e ferro e legno. Quando esso è in grossi cristalli è più pronto allo scoppio che quando è già ridotto in polvere. Inumidito con 5 °/₀ del suo peso d'acqua, è più restio, ma detuona ancora se venga fortemente percosso tra ferro e ferro; solo tuttavia si accendono quelle parti di esso che vennero percosse, senza che le parti vicine partecipino all'accensione. La stessa cosa succede quando lo si frega tra legno e legno. Misto con 30 °/₀ del suo peso d'acqua esso detuona ancora qualche volta mentre si macina con una massa di legno sopra una lastra di marmo, ma l'accensione si limita sempre a quelle particelle che sono soggette al fregamento, nè si comunica alle vicine.

Il fulminato di mercurio si accende e scoppia quando si riscalda alla temperatura di $+186^{0}$. Egualmente esso si accende sotto l'influenza di una scintilla elettrica. I prodotti della sua decomposizione sono azoto, acido carbonico, vapore di mercurio.

(1) Giusta la formola che abbiamo addotta del fulminato, $2(HgO), Cy^2O^2$, 100 di mercurio dovrebbero fornire 131,50 di fulminato. In pratica una parte di mercurio va perduta insieme coi prodotti volatili, e nelle acque di lavatura del sale, talchè 1 chil. di mercurio o 1000 gr. non forniscono che 1200 gr. di fulminato.

L'esplosione del fulminato di mercurio si fa istantanea, e lo sviluppamento dei prodotti gasosi ch'esso fornisce è così violento da rompere le pareti delle armi da fuoco nelle quali si adoperasse. Perciò esso si annovera tra quelle polveri piriche che chiamansi *rompenti*. L'istantaneità della decomposizione del fulminato di mercurio fa sì che quando esso scoppia in contatto della polvere da guerra, questa non partecipa all'accensione, ma è violentemente lanciata qua e là dai prodotti gasosi che il sale fornisce. Un misto di polverino (polvere da fucile triturata) e fulminato di mercurio, tocco da un corpo in ignizione si accende e brucia compiutamente.

Il fulminato di mercurio è impiegato esclusivamente nella fabbricazione dei *cappelletti fulminanti* (volgarmente detti *capsule fulminanti*) coi quali si innescano le armi da fuoco portatili, e delle spolette a percussione colle quali si innescano le armi da fuoco di maggior calibro. L'introduzione delle esche a percussione fu un fatto capitale nella storia delle armi da fuoco, e rese queste più semplici nella loro costruzione, e più sicure nei loro effetti. Si rimprovera a ragione al fulminato di mercurio la sua troppa prontezza nello scoppiare, ed i pericoli ai quali vanno soggetti coloro che si adoprano nella sua fabbricazione e nelle manipolazioni diverse per le quali si preparano le esche a percussione. Molti tentativi si fecero per sostituirgli preparati che sieno meno da temersi; di questi parleremo a suo tempo, e diremo a qual fine abbiano riuscito.

Leghe del mercurio.

§. **1102.** — Il mercurio si unisce a parecchi altri metalli e genera con essi quei composti che si sogliono designare col nome di *amalgame*, delle quali alcune meritano di essere menzionate e descritte.

§ **1103.** — *Mercurio e potassio.* Si uniscono questi due corpi con molta facilità, e con elevazione di temperatura. L'amalgama che si ottiene è capace di cristallizzare. 1 parte di potassio in volume e 2 parti di mercurio, ossia 1 parte in peso del primo e 4 parti del secondo, poste a mutuo contatto, si uniscono con isvolgimento

di calore; se l'operazione si fa in un tubo di vetro il calore che si eccita è talmente forte che le materie reagenti ne sono lanciate fuori con esplosione. Riesce l'operazione senza danno o perdita di materia ponendo mercurio in un vaso che contenga petrolio, scaldandolo moderatamente ed aggiungendovi il potassio a dosi rifratte. L'amalgama così preparata s'indurisce dopo il raffreddamento e prende l'aspetto dell'argento: 100 parti di mercurio ed 1 parte di potassio danno un'amalgama liquida. Queste amalgame si ossidano all'aria quando si bagnano con poca acqua, e danno potassa ed un ossido di mercurio. Se s'immergono nell'acqua forniscono idrogeno, potassa, e mercurio metallico.

L'amalgama di potassio posta a contatto del ferro e del platino, i quali non hanno per dir così tendenza veruna ad unirsi al mercurio, ne determina l'amalgamazione.

§. **1104.** — *Mercurio* e *sodio*. Il mercurio si comporta col sodio come col potassio; ma vi si unisce con maggiore facilità; la combinazione è qui pure accompagnata da grande elevazione di temperatura. Un globetto di mercurio collocato su di un grosso pezzo di sodio di cui la superficie non sia ossidata ancora, vi si unisce con produzione di luce viva. Se si triturano in un mortaio 100 parti di mercurio ed 1 parte di sodio, ogni frammento di questo che tocca il mercurio, ne eccita un lampo di luce, accompagnato da un sibilo. L'amalgama si solidifica e si può separare dal mercurio eccedente.

Quest'amalgama ha proprietà analoghe a quelle di potassio.

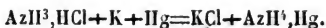
§. **1105.** — *Mercurio ed ammonio*. Abbiamo in altra occasione detto in poche parole che cosa intendasi dai chimici sotto il nome di ammonio: è desso un corpo composto di un eq. d'ammoniaca e d'1 eq. d'idrogeno. La sua formola è AzH^4. Questo composto che si suppone da molti essere il radicale dell'ammoniaca basica (AzH^4O, ossia ossido di ammonio) è capace di combinarsi col mercurio e formare con esso un amalgama.

Se prendasi un pezzo di sale ammoniaco (AzH^4Cl ovvero AzH^3,HCl), e dopo avervi scavata una fossetta, si bagni la superficie incavata con poc'acqua, poi in essa si collochi un globetto di mercurio che si faccia comunicare col polo negativo di una pila voltaica, mentre l'acqua contenuta nella fossetta si fa toccare dal filo positivo della pila medesima, si vedrà tosto rigonfiarsi il mercurio,

perdere la sua liquidità, e prendere un aspetto come di un amalgama pastosa. Al polo positivo della pila si porta cloro. La reazione ha per effetto lo sdoppiamento del cloridrato d'ammoniaca in cloro ed in ammonio, $AzH^4Cl = AzH^4 + Cl$.

L'amalgama d'ammonio non è permanente, ma si decompone quando viene sottratta all'influenza elettrica, e si risolve in mercurio metallico, idrogeno ed ammoniaca ($AzH^4 = AzH^3 + H$).

Si ottiene pure l'amalgama di ammonio ponendo sopra sale ammoniaco umido alquanta amalgama di potassio: questo si converte in cloruro

$$AzH^3,HCl + K + Hg = KCl + AzH^4,Hg.$$

Basterà l'avere accennate queste reazioni, le quali non hanno finora ricevuta applicazione veruna.

§. **1106**.—*Mercurio e zinco.* Si unisce facilmente a caldo il mercurio collo zinco. Per ottenere questa unione si porta a fusione lo zinco, e gli si aggiunge mercurio riscaldato esso pure; **1** parte di zinco e **2** parti di mercurio danno una combinazione cristallina: **8** parti di zinco ed **1** di mercurio danno un amalgama fragile.

Nella costruzione delle pile galvaniche giova spesso coprire di uno strato di mercurio le lastre di zinco le quali debbono trovarsi in contatto coi liquidi reagenti. Molti procedimenti si suggerirono a tal uopo: ne indicheremo solo i migliori.

Si amalgama lo zinco assai facilmente quando si immerge entro acqua acidulata con acido cloridrico e contenente bicloruro di mercurio in soluzione. Lo strato di mercurio che si unisce allo zinco riesce ordinariamente troppo debole, e si distrugge durante l'azione della pila.

Si può amalgamare lo zinco applicandone la superficie sopra un bagno di mercurio coperto di uno strato d'acido cloridrico. Questo metodo riesce facile ed efficace, ma esige che si abbia una ragguardevole quantità di mercurio; esso si applica specialmente alle lastre piane di zinco.

Il procedimento il più speditivo consiste nel lavare la superficie dello zinco con acido cloridrico, ed applicarvi sopra immediatamente il mercurio, facilitando l'amalgamazione con dolce fregamento col mezzo di un cuscinetto di tela bagnato esso pure nell'acido cloridrico.

Ad ottenere lastre di zinco amalgamate, le quali facciano buon

uso nelle pile, giova operare una prima amalgamazione delle medesime, quindi abbandonarle a se stesse per qualche tempo. Il mercurio deposto alla loro superficie le penetra: dopo di ciò si ripete l'amalgamazione. Le lastre così preparate si acconciano bene all'uso delle pile dalle quali si desidera un effetto costante.

L'amalgama di zinco può facilmente decomporsi col mezzo della distillazione operata in una corrente di vapore d'acqua riscaldato ad alta temperatura (*vapeur surchauffée*).

§. **1107.** — *Mercurio e cadmio.* Alla temperatura ordinaria si amalgama il cadmio. Il prodotto è capace di cristallizzare in ottaedri, i quali hanno la bianchezza dell'argento, sono duri e fragili, più pesanti che il mercurio, si fondono a $+75°$, e contengono **21,74** di cadmio e 78,26 di mercurio, ossia 1 eq. di cadmio e 2 di mercurio ($CdHg^2$).

§. **1108.** — *Mercurio e ferro.* Questi due metalli non si possono unire direttamente: il ferro, per quanto la sua superficie sia avvivata, non vien bagnato dal mercurio. Quindi i vasi destinati a contenere e trasportare questo metallo si fanno con ferro battuto. Egualmente di ferro si fanno gli eudiometri da adoperarsi sul mercurio, le vaschette idrargiro-pneumatiche delle quali si valgono i chimici nelle loro sperienze sui corpi gasosi. Può tuttavia indirettamente ottenersi l'amalgamazione del ferro. Così se una lastra di ferro bene avvivata s'immerge entro amalgama di potassio, tosto questa aderisce al ferro che resta amalgamato. Se non che l'effetto non è durevole: se la lastra s'immerga nell'acqua, l'ossidazione del potassio determina la separazione del mercurio.

Si può ottenere un amalgama di ferro adoperando l'amalgama a parti uguali di zinco e mercurio, triturandola con limatura di ferro, ed aggiungendo alla mistura una soluzione di sesquicloruro di ferro che discioglie lo zinco. L'amalgama si scalda quindi a fusione in un crogiuolo coperto con uno strato di sevo finchè questo sia tutto decomposto. L'amalgama così ottenuta è dura, ha frattura granosa, non s'irruginisce all'aria, e non ha azione alcuna sulla calamita.

§. **1109.** *Mercurio e stagno.* Si uniscono prontamente questi due metalli, specialmente se lo stagno è fuso. 1 parte di stagno e 3 parti di mercurio danno un amalgama che cristallizza in cubi.

Un amalgama di stagno è quella che con procedimenti opportuni si fa aderire alla superficie delle lastre di vetro per farne specchi.

§. **1110.** — *Mercurio e piombo* È facil cosa amalgamare il piombo specialmente se fuso: i due metalli formano un'amalgama bianca, splendente, più o meno soda a seconda delle proporzioni dei due metalli. Pesi eguali di piombo e mercurio danno un'amalgama che è capace di cristallizzazione.

§. **1111.** *Mercurio* e *rame.* — É cosa assai difficile l'unire il mercurio al rame. Per ottenere questo intento si precipita il rame da una soluzione di uno de' suoi sali col mezzo dello zinco; si lava il precipitato, che è di rame sommamente diviso, e sovr'esso si versano alcune gocce di una soluzione di nitrato di protossido di mercurio. Il rame precipita questo metallo sopra di sè (disciogliendosi in parte in sua sostituzione), e si amalgama superficialmente. Ad amalgamarlo compiutamente si tritura il rame così preparato con 3 volte il suo peso di mercurio, e quindi si scalda in un crogiuolo. L'amalgama è di colore rosso-pallido.

Al rame ottenuto per precipitazione si può sostituire rame preparato col ridurre il protossido di questo metallo in una corrente di gas idrogeno.

L'amalgama composta di 3 parti di rame e 7 di mercurio, ha una singolare proprietà; quella cioè di rammollirsi col calore, e conservarsi dopo il raffreddamento per più ore in uno stato di mollezza che permette d'impastarla come la cera, o meglio come un'argilla magra, e quindi solidificarsi compiutamente. In tale stato essa è dura a grana fina, e cristallina; se si scalda nuovamente, si rammollisce, e presenta al raffreddamento il fatto medesimo che già abbiamo accennato, di conservarsi molle per lungo tempo prima di solidificarsi.

Per preparare questa amalgama si prendono 232 gr. di solfato di protossido di rame in cristalli, e si sciolgono in 10 o 12 volte il loro peso d'acqua distillata, a cui si aggiunge alquanto acido solforico; in questa soluzione s'immergono lastre di ferro, le quali precipitano tutto il rame in forma di polvere sottile che si lava accuratamente con acqua calda. Ponsi in una cassula grande di porcellana la polvere di rame ancora umida, e le si aggiunge una quantità di solfato di protossido di mercurio che rappresenti 100 parti di mercurio metallico, ossia 124 parti di questo sale. Il miscuglio si copre di uno strato d'acqua calda, e sott'esso si tritura con un pestello per una mezz'ora. L'acqua si colora in azzurro per formazione di solfato di protossido di rame, resta una quantità di rame amalgamato col mer-

curio; il prodotto contiene presso a poco 30 parti del primo e 70 del secondo metallo; esso si conserva molle finchè trovasi sotto l'acqua calda; abbandonato al raffreddamento si conserva plastico per più ore e poi s'indurisce. Questa amalgama si adopera talvolta per prendere impronte, ma specialmente ebbe un'applicazione nella cura della carie dei denti, per riempiere i vani che questa malattia v'ingenera, e togliere così ai nervi dentali il contatto dell'aria, che è cagione talvolta di acerbi dolori. Questa amalgama si rammollisce col calore, poi si impasta, e già fredda, ma ancora plastica, s'introduce nel vano del dente, dove si solidifica. Essa ha tuttavia l'inconveniente d'annerirsi pel suo soggiorno nella bocca.

§. **1112.** *Mercurio e bismuto.* — Facile è il combinare questi due metalli. Un'amalgama di bismuto 1 parte e mercurio 2 parti, fatta col soccorso del calore, cristallizza col raffreddamento lento in ottaedri (1). L'amalgama di bismuto si rende rimarchevole per la perfetta liquidità che essa può prendere; quindi l'addizione del bismuto alle altre amalgame per renderle più liquide.

1 parte di bismuto e 4 parti di mercurio formano un'amalgama colla quale si possono intonacare internamente di strato metallico e facente funzione di specchio, globi di vetro ecc.

§. **1113.** *Mercurio* ed *antimonio.* — Si può con molta facilità unire l'antimonio al mercurio col soccorso del calore. Un'amalgama di 1 parte d'antimonio e 3 parti di mercurio, è molle e facile ad ossidarsi.

§. **1114.** *Amalgame contenenti più metalli uniti ad un tempo al mercurio.* — A ricoprire specchi curvi, convessi, si adopera un miscuglio di parti eguali di piombo, stagno e bismuto, a cui si aggiunge 9 volte il suo peso di mercurio. Introdotta quest'amalgama nel cavo del vetro, si fa scorrere sovr'esso in guisa che venga a toccarne tutti i punti, ed a ricoprirlo esattamente, ed a formarvi uno strato riflettente la luce; la lenta dispersione del mercurio, la rende col tempo bastantemente dura.

L'amalgama di parti eguali di stagno e zinco, e 2 parti di mercurio serve ai fisici invece dell'oro mosaico a coprire i cuscinetti della

(1) Secondo Berzelius, egual cristallizzazione si osserva in un'amalgama di pesi uguali di mercurio e di bismuto: avverte tuttavia il succitato Autore non essersi esaminati quei cristalli, ed essere incerto se essi sieno di solo bismuto, o di amalgama di questo metallo.

macchina elettrica, sui quali si strofina il disco di vetro che deve svolgere l'elettricità; questo composto chiamasi *amalgama di Kienmayer*.

Accenniamo l'amalgama di 1 parte di bismuto, 1 parte di piombo e 3 parti di mercurio, perciocchè essa è talmente fluida da poter passare in totalità attraverso la pelle di camoscio colla quale si usa filtrare il mercurio.

Una lega di 100 parti di mercurio, 175 di stagno, 310 di piombo e 500 di bismuto, si liquefa compiutamente a +70,5°; a +67,5°, essa è molle, e si solidifica a +60°. Una lega cosiffatta ha applicazione nell'arte di preparare i pezzi anatomici, per le iniezioni destinate a rendere apparenti i vasi pei quali circolano gli umori.

Si prepara un'amalgama con 2 parti di stagno ed 1 di cadmio; a questi due metalli, ridotti a polvere, si aggiunge mercurio in quantità tale che ne risulti un'amalgama liquida; questa si esprime entro una pelle di camoscio, perchè se ne separi il mercurio eccedente; rimane sulla pelle una massa friabile, la quale si può tuttavia impastare tra le dita, e per questa operazione diventa molle come la cera. Può prepararsi la medesima amalgama fondendo insieme i due metalli in una coppa di ferro, ed unendovi poi la quantità di mercurio che è necessaria per ottenere un composto che sia di consistenza molle come la cera. Questa amalgama abbandonata a sè prende dopo 24 ore una durezza bastevole, perchè non vi si possa più fare impressione col mezzo di un fuscello di legno: ha adunque analogia coll'amalgama di rame, di cui già accennammo l'applicazione nel chiudere i vani dei denti guasti (§. 1111); ma ha poi il vantaggio di non annerirsi per quanto soggiorni nella bocca, e perciò le viene anteposta dai chirurghi-dentisti.

ARGENTO Ag=1350.

§. **1115.** — L'argento è nel novero dei metalli che furono conosciuti nei tempi da noi più remoti.

La natura lo presenta nel regno minerale, talvolta allo stato di purezza (argento nativo) o contenente più o meno sensibili proporzioni d'altri metalli, quali l'oro, il mercurio, l'arsenico, l'antimonio; talvolta impegnato in combinazioni con corpi non metallici, quali

sono il solfo, il cloro; più frequentemente unito a solfuri ed arseniuri d'altri metalli, come ad esempio di ferro, di piombo, di rame, ecc.

Si presenta l'argento nativo spesso con forme cristalline, le quali rappresentano il cubo, l'ottaedro regolare, od il passaggio da quello a questo; altra volta in masse amorfe e conformate a guisa di rami, o filamenti più o meno sottili ed intrecciati in diversi modi. S'incontra l'argento nativo in parecchie regioni dell'America equatoriale, mescolato col solfuro, col solfo-antimoniuro, e col cloruro d'argento. Esso costituisce un prezioso minerale che si coltiva per l'estrazione del metallo (1).

Trovasi l'argento nativo pur anche in molti luoghi dell'Europa, così in Sassonia, in Boemia, nell'Hartz, in Ungheria, in Francia, in Svezia, in Norvegia. Esso s'incontrò talvolta in masse grandissime e pesanti centinaia di chilogrammi.

§. **1116**. — Nei laboratorii prepariamo l'argento puro in parecchi modi:

1° Disciogliendo nell'acido nitrico o nell'acido solforico l'argento del commercio, il quale trovasi sempre in lega con più o meno ragguardevole quantità di rame. Nella soluzione s'immergono lastre di rame, le quali si disciolgono, e precipitano l'argento metallico sotto forma di polvere confusamente cristallina. L'argento precipitato si lava più volte con acqua, poi asciugato si fonde in un crogiuolo con alquanto borato di soda, poi si versa entro uno stampo o canale (*lingotière*).

2° Disciogliendo argento del commercio entro acido nitrico, e precipitando l'argento con acido cloridrico o con soluzione di cloruro di sodio. Il precipitato di cloruro d'argento (vedi più oltre) si lava a più riprese con acqua, poi diluito con acqua acidulata di poco acido solforico si fa reagire con zinco in granaglia. L'argento si riduce compiutamente; il liquido contenente cloruro di zinco si decanta; si lava ripetute volte l'argento ridotto, quindi si fa reagire a freddo con acido solforico debole. Questo discioglie quel tanto di zinco che potrebbe ancora trovarsi superstite alla reazione. L'argento seccato, si fonde entro crogiuolo con borato di soda.

(1) I metalli che accompagnano l'argento nativo sono il rame, l'antimonio, l'arsenico.

§. 1117. — L'argento puro ha i seguenti caratteri. È bianco; quando è in massa soda, e la sua superficie è tersa e pulita, ha splendore metallico bellissimo: ottenuto per precipitazione, ha aspetto di una polvere cristallina o di una massa spugnosa, formata di piccole lamelle, le quali colla compressione e col fregamento tra corpi duri prendono lo splendore metallico. Opaco come tutti i metalli, si mostra tuttavia trasparente quando si riduce a fogliolîne sottilissime. Una lamina di vetro su cui si deponga un velo sottilissimo di argento, non perde interamente la sua trasparenza, e lascia il passaggio al raggio di luce violaceo; così apparisce violacea una soluzione debole di argento in cui il metallo si precipiti in polvere sottilissima.

L'argento non ha nè odore nè sapore. È duttile e malleabile, è alquanto più duro che l'oro, e più molle che il rame. Ha tenacità ragguardevole; un filo di questo metallo del diametro di 2 millimetri non si rompe che per un peso di 85 chilogr. incirca. La sua densità è =10,474. Laminato o battuto prende densità =10,542. È l'argento ottimo conduttore del calore e della elettricità. Si fonde ad una temperatura che si calcola corrispondere a +1000°. È molto dilatabile dal calore; il coefficiente della sua dilatazione lineare è per 100 gradi espresso dalla frazione 0,0019 incirca ossia $\frac{1}{524}$. È sensibilmente volatile allorquando si trova in fusione entro una corrente di gas; egli è perciò che si trova argento nei cammini dei forni nei quali esso si sottopone ad operazioni metallurgiche.

Rapidamente si evapora l'argento al calore della fiamma del cannello a gas idrogeno ed ossigeno, e sotto l'influenza del calore solare concentrato con un ampio specchio concavo, o per l'altissima temperatura che si eccita da una potente corrente galvanica (1).

L'argento fuso, ed abbandonato al raffreddamento si solidifica prendendo struttura cristallina, e si conforma in ottaedri. Tale è la forma che frequentemente si osserva nell'argento nativo.

L'aria secca e l'umida, non hanno azione veruna sopra l'argento.

(1) A calore rosso-bianco l'argento contenuto in un crogiuolo aperto si evapora in modo assai sensibile, e secondo Lampadius esso perde in un'ora 1 °/o del suo peso. Secondo quest'Autore la volatilizzazione dell'argento è nulla quando la sua superficie si tiene coperta di polvere di carbone.

Esposto all'aria si copre lentamente di una patina nera, prodotta dall'azione che sovr'esso esercitano l'acido solfidrico ed il solfidrato d'ammoniaca, provenienti da fonti diverse, e sparsi nell'atmosfera.

Gode l'argento d'una proprietà che appartiene eziandio al rame, (v. §. 906) di assorbire ossigeno ad una temperatura molto elevata, e di perderlo allorquando pel raffreddamento si solidifica. Quando si fa liquefare col calore argento in un crogiuolo insieme con nitrato di potassa, questo sale decomponendosi fornisce ossigeno che l'argento assorbe. Egualmente assorbe ossigeno l'argento quando si lavora al forno di coppella una lega di rame, piombo ed argento: i due primi metalli si ossidano e vengono assorbiti dalla coppella, mentre l'argento assorbe ossigeno o direttamente dall'aria, o dagli ossidi di piombo o di rame. L'argento che ha assorbito ossigeno, lo perde a temperatura prossima alla sua solidificazione: il che fa sì che la massa metallica si ringonfi e si renda irregolare alla superficie, a cagione di una specie di vegetazione che vi forma l'argento spinto ad uscirne dall'ossigeno che se ne sprigiona, fenomeno questo che i Francesi chiamano *rochage*; l'argento contenente rame anche in piccola proporzione non presenta questo fenomeno. L'argento fuso e contenente ossigeno perde questo immediatamente allorchè vi si aggiunge oro fuso; il miscuglio entra in una specie di bollizione. Questo modo di unione dell'argento coll'ossigeno non è una chimica combinazione, ma sì una compenetrazione meccanica, di cui non si può ancora rendere ragione. Il volume dell'ossigeno assorbito può ascendere a 22 volte il volume dell'argento, ossia appena a qualche millesimo del suo peso. Si ovvia all'assorbimento dell'ossigeno, tenendo l'argento durante la fusione coperto di uno strato di polvere di carbone.

L'argento non si altera punto alla temperatura ordinaria in contatto coll'acido solforico debole: reagisce per l'incontro coll'acido solforico concentrato e bollente, ossidandosi e convertendosi in solfato: la reazione è accompagnata da sprigionamento d'acido solforoso.

L'acido nitrico è il disciogliente dell'argento, e lo ossida convertendolo quindi in nitrato.

L'argento decompone l'acido cloridrico gasoso a temperatura corrispondente al calore rosso; si converte in cloruro, mentre si pone idrogeno in libertà. Se l'argento si trova in masse alquanto ragguar-

devoli la reazione si arresta quando la superficie metallica è ricoperta di cloruro; se questa si toglie, la reazione si continua.

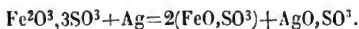
L'acqua regia converte prontamente l'argento in cloruro.

L'acido solfidrico aggredisce prontamente l'argento, e lo colora in nero, così pure operano i solfuri alcalini.

Resiste l'argento all'azione degli alcali caustici, i quali si possono perciò fondere col calore in recipienti di questo metallo; siccome praticasi nelle operazioni analitiche.

L'argento si discioglie a caldo in una soluzione di solfato di sesquiossido di ferro, ossidandosi e combinandosi con l'acido solforico, e riducendo il ferro a solfato di protossido. Il liquido raffreddandosi depone interamente l'argento allo stato metallico, mentre si ripristina il solfato di sesquiossido di ferro.

La prima reazione si esprime dall'equazione

$$Fe^2O^3,3SO^3+Ag=2(FeO,SO^3)+AgO,SO^3.$$

L'argento si combina direttamente col solfo, col fosforo, coll'arsenico per mezzo del calore; si unisce a temperatura ordinaria col bromo e col iodio; meno facilmente col cloro, in virtù dell'ostacolo che oppone all'ulteriore clorurazione lo strato di cloruro che copre la superficie del metallo ancora intatto. Fuso con cloruro di sodio si converte in quantità notevole in cloruro. A temperatura ordinaria ed in contatto con una soluzione di cloruro di sodio, e contemporaneamente coll'aria, esso è intaccato e convertito in cloruro che si discioglie nel cloruro di sodio, la cui soluzione diventa alcalina per formazione di soda caustica.

§. **1118.** — L'argento è nel novero dei metalli preziosi che gli antichi chiamavano nobili, quasi ad indicare che essi sono i più perfetti, e sopravanzano gli altri nei quali meno eminentemente distinti si riuniscono i caratteri della metallicità. Gli usi ai quali esso si destina sono volgarmente conosciuti. Nel maggior numero dei casi esso non s'impiega puro, sibbene unito in leghe speciali delle quali diremo a suo tempo. L'argento puro destinasi specialmente a farne crogiuoli e cassule delle quali si valgono i chimici in parecchi casi di preparazioni od operazioni analitiche. La sua grande malleabilità lo rende suscettibile di conformarsi in lamelle sottilissime col martellamento; quindi il battiloro si serve d'argento puro, o quasi puro, per farne quei fogli sottilissimi che servono all'argentatura del legno ecc.

È argento puro quello che si depone sul rame, sull'argentano ecc. nell'argentatura galvanica. Usasi altresì argento puro nell'argentatura ordinaria per via secca.

L'argento è precipitato dalle soluzioni dei suoi sali per via di molti metalli, quali sono il ferro, lo zinco, il cadmio, il rame, il piombo, lo stagno, il mercurio ecc. Chiamasi volgarmente *albero di diana* quella specie di vegetazione che forma l'argento allorquando si riduce in contatto d'uno dei precedenti metalli.

L'argento in polvere sottilissima si prepara precipitandolo dal cloruro col mezzo dello zinco, siccome già dicemmo. La polvere riesce di grandissima tenuità se pure la precipitazione si opera a bassa temperatura. L'argento in polvere portato a temperatura alquanto elevata possiede la proprietà di addensarsi e prendere coesione colla compressione sotto il martellamento, siccome il fa il rame precipitato (V. §. 907).

Argento ed ossigeno.

§. **1119.** — Si conoscono tre distinti gradi di ossidazione dell'argento, dei quali diamo tosto i nomi e le formole:

Sottossido	Ag^2O
Protossido	$Ag\,O$
Perossido o biossido	$Ag\,O^2$

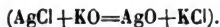
Sottossido d'argento, $Ag^2O=2800$.

§. **1120.** — Quest'ossido dell'argento si forma allorquando si fa reagire gas idrogeno sopra il citrato od il succinato di protossido d'argento a temperatura di +100°. La riduzione parziale dell'ossido d'argento ne toglie la metà dell'ossigeno, onde esso si riduce a sottossido.

Aggiungendo soluzione di potassa alla soluzione del sale d'argento così ottenuto, si precipita il sottossido, composto instabile, che per l'azione del calore si risolve in argento metallico e protossido d'argento.

PROTOSSIDO D'ARGENTO. AgO=1450.

§. **1121**. — Si prepara il protossido d'argento precipitando una soluzione di nitrato d'argento (V. più oltre) con un'eccedenza di potassa, o con acqua di barita. Egualmente si ottiene quest'ossido, facendo bollire cloruro d'argento (AgCl) con potassa caustica

$$(AgCl+KO=AgO+KCl).$$

È una polvere di colore bigio, volgente al verdognolo nell'atto della precipitazione, che seccata a +60° prende un colore bruno-scuro. Leggermente solubile nell'acqua pura, esso le comunica una reazione sensibilmente alcalina alle carte reagenti, e la proprietà d'inverdire il sciroppo di viole, e ricondurre all'azzurro la tintura di tornasole arrossata dagli acidi.

Stabile alla temperatura ordinaria, esso non resiste a riscaldamento anche debole, e si risolve in ossigeno ed argento metallico. La luce diretta lo decompone essa pure, ne fa svolgere ossigeno, e lo converte in argento metallico, misto probabilmente a sottossido.

L'idrogeno lo riduce ad argento metallico, a temperatura inferiore a +100°.

Il protossido d'argento è una base potente; esso satura compiutamente gli acidi i più gagliardi generando sali, nei quali scompare interamente la reazione degli acidi che li produssero. Così il nitrato d'argento è perfettamente neutro alla carta di tornasole.

Tuttochè facile a decomporsi quando è allo stato d'isolamento, il protossido d'argento si mostra restio all'azione del calore allorchè si fa reagire per via secca coi fondenti vetrosi (silicati, borati), e vi si discioglie colorandoli in giallo.

Si compone il protossido d'argento di

Argento	93,11
Ossigeno	6,89
	100,00

onde la sua formola AgO, esprimente la combinazione di 1 eq. di argento con 1 eq. d'ossigeno.

§. **1122**. Il protossido d'argento precipitato di recente, posto in contatto con una soluzione concentrata di ammoniaca, si cangia in un corpo violentemente detuonante, a cui i chimici diedero il nome d'argento fulminante.

Questo corpo è una polvere nera, la quale compressa fra corpi duri, o fregata con essi, si decompone violentemente, con esplosione. Esso scoppia anche quando è bagnato, od immerso nell'acqua. Secco esplode, solo che si tocchi colla barba di una penna (1). È solubile nell'ammoniaca, e la soluzione si decompone lentamente svolgendo azoto, mentre si precipita argento ridotto. Non ci diffondiamo nel descrivere le reazioni di questo composto, la cui composizione non è ancora bene determinata dai chimici, e di cui abbiamo fatto cenno per ammonire il lettore del pericolo a cui si esporrebbe chi ne preparasse anche piccole quantità, e le maneggiasse senza riguardo (2).

Perossido o Biossido d'argento. AgO^2=1550.

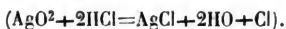
§. **1123**. — Sottoponendo all'azione decomponente della pila una debole soluzione di nitrato d'argento, si raccoglie al polo positivo una materia di colore grigio-nero, di aspetto metallico, conformata in aghi, i quali talvolta prendono una ragguardevole lunghezza. Questi si compongono di un eq. di metallo, e 2 eq. di ossigeno; onde la loro formola AgO^2.

È il biossido d'argento stabile fino alla temperatura di +150°; a questo punto esso si risolve in argento metallico ed ossigeno. Esso opera come corpo assai potentemente ossidante; unito a solfo o fosforo forma con essi miscugli esplodenti sotto la percussione del martello. Gli acidi solforico, nitrico, fosforico lo decompongono in protossido d'argento, con cui essi si combinano, ed ossigeno che

(1) L'argento fulminante non ha mestieri d'essere compresso o fregato da corpi solidi per esplodere. L'esperienza ci dimostrò bastare a produrre quest'effetto che si agiti alcun poco il vaso in cui sta immerso nel liquido ammoniacale.

(2) Alcuni reputano essere l'argento fulminante un semplice azoturo d'argento ($AzAg^3$); altri lo tengono come un amiduro (AzH^2Ag) od un ammoniuro (AzH^3Ag) d'argento.

si sprigiona: l'acido solforoso lo converte in solfato di argento ($AgO^2+SO^2=AgO,SO^3$). Coll'acido cloridrico genera cloro libero e cloruro d'argento.

$$(AgO^2+2HCl=AgCl+2HO+Cl).$$

Quest'ossido in una parola ha reazioni che lo assimilano al biossido di piombo.

Argento e carbonio: Carburi d'argento.

§. **1124.** — Riesce difficile il combinare l'argento col carbonio. L'argento fuso in un crogiuolo in contatto con polvere di carbone, si unisce ad una tenue proporzione di carbonio, la quale tuttavia si mostra quando si discioglie il metallo nell'acido nitrico debole.

Si conoscono carburi d'argento definiti (AgC—AgC^2) i quali si formano nella calcinazione di sali d'argento generati da acidi organici. Sono ossidabili all'aria a temperatura elevata, per modo che il loro carbonio si consuma, rimanendo per residuo l'argento metallico.

Argento e Solfo.
Protosolfuro d'argento $AgS=1550$.

§. **1125.** — Si conosce un solo grado di solforazione dell'argento, che chiamasi *protosolfuro*, corrispondente nella sua composizione al protossido AgO.

L'argento metallico posto in reazione con acido solfidrico reagisce con esso decomponendolo, e convertendosi in solfuro, mentre il gas idrogeno viene posto in libertà. Egualmente si solfora l'argento in contatto del solfidrato d'ammoniaca, e dei solfuri alcalini. Si prepara puro il solfuro d'argento per via secca, fondendo insieme argento metallico e solfo in un crogiuolo, e scaldando la massa ottenuta fino a fusione, discacciando così l'eccedente solfo. Il solfuro si rappiglia col raffreddamento in una massa cristallina.

Si precipita solfuro d'argento quando in una soluzione di un sale

a base di protossido d'argento si fa scorrere una corrente d'acido solfidrico, o quando alla medesima soluzione si aggiunge soluzione di un solfuro alcalino, o di solfidrato d'ammoniaca.

Si compone il solfuro d'argento in 100 parti da

Argento	87,10
Solfo	12,90
	100,00

onde la sua formola AgS.

§. **1126**. — Si trova in natura il solfuro d'argento nel minerale chiamato *Argirosa* od *argento solforato*, od *argento vetroso* (*Silber glanz* o *glanzerz* dei Tedeschi). È sostanza dotata d'aspetto metallico, compatta, di colore bigio d'acciaio; ha densità =6,9 o 7,2. È facile a tagliarsi col coltello, è leggermente duttile. Si fonde al cannello, spande acido solforoso, e si riduce in argento metallico. Si trova ora puro, ora misto coi solfuri di ferro, di rame, d'antimonio. Cristallizza in cubi, od in ottaedri, od in dodecaedri romboidali, ma si presenta pure in masse ramificate e filiformi o concrezionate.

È il solfuro d'argento il minerale più abbondante da cui si estrae questo metallo, e da cui proviene la massima parte dell'argento che è in commercio. Esso si rinviene per lo più in filoni, ed abbonda specialmente nell'Ungheria, nella Transilvania, in alcune miniere della Sassonia, ed in pressochè tutte le miniere argentifere del Nuovo Mondo.

§. **1127**. — Il solfuro d'argento è più fusibile che l'argento metallico, può rigarsi coll'unghia, e può sotto la pressione del bilanciere ricevere l'impronta di un conio, per guisa che se ne poterono fabbricare medaglie. Può fondersi colle sostanze vetrose (vetri, borato di soda) e le colora in rosso. Sottoposto all'abbrustolamento in contatto dell'aria, perde solfo che si disperde allo stato d'acido solforoso, e si cangia in argento metallico. L'idrogeno lo riduce ad argento metallico sotto l'azione del calore. Fuso con zinco, o ferro, o piombo, o rame, cede ad essi il solfo e si riduce ad argento metallico. Posto in contatto con ferro ed acido solforico allungato con acqua, si decompone in argento ridotto, ed in solfo che si unisce all'idrogeno nascente, e si converte in acido solfidrico. L'acido cloridrico lo cangia in cloruro d'argento. L'acido nitrico lo ossida, ma

lentamente: l'acido solforico concentrato reagisce con esso a caldo molto facilmente, con produzione d'acido solforoso, e di solfato d'argento.

Il solfuro d'argento si cangia in cloruro d'argento quando si trova in contatto con protocloruro di rame (CuCl) e con cloruro di sodio; esso si trasforma pure in cloruro quando si espone all'aria, misto con piriti di ferro, solfato di rame, e sale marino.

§. **1128.** — Può il solfuro d'argento combinarsi per via secca con molti altri solfuri metallici. Così esso si trova in natura col solfuro di piombo (Galena. Vedi §. 868) in quantità talvolta assai ragguardevoli, per guisa da rendere questo solfuro un minerale capace d'essere lavorato per l'estrazione dell'argento e del piombo ad un tempo.

Molti minerali rappresentano composti multipli nei quali il solfuro d'argento sta unito coi solfuri di ferro, rame, antimonio, piombo, arsenico, zinco; tali sono:

1° La *miargirite*, od *argento antimoniato-solforato nero*, la cui composizione risulta da solfuro d'argento, unito a solfuro d'antimonio, a cui vanno talvolta uniti i solfuri di ferro e rame.

2° L'*argiritrosa* od *argento rosso*. (*Rothgultigerz* o *rubinblende* dei Tedeschi) che è un doppio solfuro di antimonio e d'argento, la cui formola è $Sb^2S^3,3AgS$, ed in cui spesso si trova in tutto od in parte l'arsenico a vece dell'antimonio, risultandone dalla compiuta sostituzione di quel metallo a questo la specie mineralogica, che si designa col nome di *proustite*, $(AsS^3+3(AgS^3)$.

3° La *psaturosa* od *argento solforato fragile* (*Sprödeglanzerz* dei Tedeschi) che differisce dalla specie precedente per una maggior proporzione di solfuro d'argento (la formola di questa specie è (Sb^2S^3+6AgS), ed in cui talvolta si trova alcun poco di solfuro di rame, tal'altra pure alquanto solfuro d'arsenico.

4° La *Burnonite* la quale essenzialmente si compone di solfuro, di piombo e solfuro d'antimonio (onde il suo nome di piombo antimoniato-solforato), ma che talvolta contiene pure solfuro di rame, di ferro, di manganese, e talvolta pure d'argento (1).

5° La *panabase* o *rame grigio* (*fahlerz*, o *schvarzerz* ecc. dei

(1) La burnonite dell'Harz contiene 2,25 °/o d'argento, insieme ai solfuri di antimonio, piombo, rame e ferro.

Tedeschi) il cui nome esprime la moltiplicità dei metalli che vi si trovano accozzati, e che risulta dai solfuri di antimonio, arsenico, rame, ferro, zinco, argento. La quantità di questo metallo in cosifatto minerale è talvolta tenuissima, tal'altra è rilevante assai, e può ascendere fino a 17,71 — 31,29 $^0/_0$ (1).

Dei quali minerali taluni si trovano assai comuni ed in potenti filoni, talchè si scavano e si lavorano affine di ricavarne l'argento.

§. **1129.** — Ciò che abbiam detto intorno alle proprietà del solfuro di argento, cioè della sua fusibilità, e del suo combinarsi con altri solfuri metallici, ci porge il destro di dire qualche parola della composizione di quella sostanza che dagli orafi od argentieri chiamasi *niello*.

L'arte di niellare i metalli consiste nell'incidere col burino, e tratteggiare in incavo una piastra metallica (oro, argento, acciaio, ecc.) e riempir quindi gli incavi con altro metallo, o con una mistura fusibile di colore diverso da quello della piastra, e la quale vi si consolidi e vi si fissi in guisa da rendere durevole e ben distinto il disegno.

Presa in questo largo senso, la parola *niellare* si applica a lavori di diversa maniera, e che si eseguiscono con procedimenti variabili secondo la natura della piastra incisa e del corpo che è destinato a colmare i tratti dell'incisione (2).

V' ha un procedimento per niellare che si applica specialmente all'argento, quando sovr'esso vuolsi eseguire un disegno in nero. Tal

(1) Vedi le analisi citate da Beudant nel suo *Traité de Minéralogie*. Il rame grigio di Freyberg in Sassonia ha dato appunto 31,29 $^0|_0$ d'argento.

(2) L'arte di niellare l'argento con diversi solfuri metallici pare essere antichissima presso i popoli orientali. Essa venne importata in Italia da Costantinopoli dopo la conquista di questa città, e prese a Firenze un'assai grande importanza nel XV secolo: poi venne trascurata e dimenticata. La Russia fece rivivere, ora fanno molti anni, quest'arte, e diffuse nell'Europa prodotti d'argento lavorato a niello di bellissima e pregiata esecuzione. Egli è specialmente nella città di Tula che questi prodotti si fabbricano. In Francia cominciarono a fabbricarsi oggetti d'argento niellato nel 1830 dai signori Wagner e Mention, i quali al lavoro dell'incisione a mano, lungo e troppo costoso, sostituirono l'impressione in incavo col mezzo di un bilanciere, e di un disegno in rilievo, che serve a guisa di punzone. Le proporzioni di argento, rame e piombo impiegate da Cellini, sono quelle che primo insegnò Vanuccio Biringoccio, e dopo di lui adottarono Blaise de Vige-

procedimento venne già praticato e descritto da Benvenuto Cellini. La materia di cui egli si serviva era un composto di 1 parte d'argento, 2 parti di rame, e 3 di piombo; fusi questi metalli insieme, egli li versava sopra solfo pesto entro una boccetta di terra a bocca stretta, cui egli turava, e scuoteva tosto colla mano. Tolta la boccetta egli ne estraeva la mistura nera per solforazione dei metalli, e questa egli fondeva più volte in un crogiuolo, finchè la grana ne riuscisse uniforme e ben serrata. Di questo niello pestato in polvere sottile egli riempiva le incisioni eseguite sulla piastra da niellare, aggiungendovi poco borace, poi portava la lastra a calore tale che il niello si struggesse, e si facesse aderente al metallo, che egli quindi spianava e ripuliva. La materia del niello adoperato dal Cellini è perciò un vero smalto nero, che mercè il solfo che ne fa parte aderisce fortemente all'argento, e meglio che nol farebbe uno smalto vetroso.

Alla composizione adoperata dal Cellini gli artefici francesi Wagner e Mention sostituirono la seguente: argento 38 parti, rame 72, piombo 50, borato di soda 36, solfo 384. Si porta a liquefazione il solfo in una storta, poi vi si aggiungono già fusi insieme in un crogiuolo, i metalli, e chiudesi il collo della storta perchè il solfo non vi si accenda. Si aggiunge quindi il borato di soda, e si scalda ancora finchè più nissun vapore venga a condensarsi nel collo della storta. A questo segno si versa la materia entro un crogiuolo di ferro in cui essa si solidifica; questa poi si polverizza, e si lava dapprima con soluzione di sale ammoniaco, poi con acqua gommata.

L'applicazione di questo niello si fa con una spatola, mercè la quale esso si porta sopra la piastra d'argento incisa. Questa si pone in un forno a muffola in cui si scalda a tal temperatura per cui la materia applicata compiutamente si liquefaccia, e riempisca a dovere i tratti del disegno, a cui si dà tutta la possibile perfezione esportando l'eccedente niello colla pulitura. Il disegno così eseguito riesce d'un bel nero sopra il fondo bianco dell'argento.

nere, e Perez de Vargas (*De re metallica*, 1569). Georgi accenna alla seguente composizione impiegata dai Russi; Argento 7,692, Rame 38,462, Piombo 53,846.

Knowles indica le proporzioni seguenti· Argento 5,882, Rame 55,294, Piombo 37,824.

Argento e Cloro.
Cloruro d'argento. AgCl=1793.

§. **1130.** — L'argento metallico si converte in cloruro allorquando reagisce col gas cloro secco. La combinazione si effettua lentamente, e non è accompagnata da fenomeni di luce e calore. Egualmente, ma con grande lentezza, si cangia in cloruro l'argento lasciato in contatto con acqua di cloro.

L'argento metallico portato a calore rosso in una corrente di gas acido cloridrico, si converte in cloruro, mentre si pone idrogeno in libertà.

La composizione di questo corpo si rappresenta in 100 parti da

Argento	75,29
Cloro	24,71
	100,00

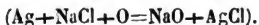
Esso perciò è il composto di 1 eq. d'argento (1350) ed 1 eq. di cloro (443), onde la sua formola AgCl.

Si genera inoltre il cloruro d'argento in altri modi. Così se si tiene immersa una lastra d'argento metallico in acido cloridrico della densità 1,2, in vaso a cui si lascia accesso all'aria atmosferica, il metallo si trova a poco a poco mutato in cloruro, e disciolto nell'acido, da cui si precipita quando vi si aggiunga acqua: l'ossigeno atmosferico concorre ad indurre questa mutazione nell'argento, combinandosi coll'idrogeno dell'acido cloridrico, il cui cloro si unisce al metallo.

L'acido cloridrico liquido concentrato reagendo coll'argento metallico col concorso del calore, si decompone con lento svolgersi d'idrogeno; l'argento convertito in cloruro si discioglie in parte nell'acido cloridrico.

L'argento metallico è prontamente mutato in cloruro, quando si trova in contatto con soluzioni di protocloruro di rame (CuCl), di sesquicloruro di ferro (Fe^2Cl^3), di bicloruro di mercurio (HgCl); questi sali gli cedono cloro e si convertono in composti meno clorurati. (Cu^2Cl—FeCl—Hg^2Cl).

L'argento metallico si muta in cloruro quando sta in contatto con soluzione di cloruro di sodio, purchè a questa pervenga l'ossigeno atmosferico; il sodio si ossida, e si converte in soda caustica:

$$(Ag+NaCl+O=NaO+AgCl).$$

Il cloruro d'argento si scioglie nella soluzione di cloruro di sodio (1).

L'acido ipocloroso converte prontamente l'argento in cloruro, con isvolgimento di ossigeno.

L'ossido d'argento si converte in cloruro tostochè si trova a contatto con acido cloridrico ($AgO+HCl=AgCl+HO$).

L'ossido d'argento si converte pure in cloruro quando reagisce con una soluzione bollente di cloruro di sodio, o di potassio: la mistura diventa alcalina per produzione di soda o potassa

$$(AgO+KCl=AgCl+KO).$$

Tutti i sali a base d'ossido d'argento forniscono cloruro d'argento, quando reagiscano con acido cloridrico, o con soluzioni di cloruri.

Il cloro gasoso, condotto a reagire con la soluzione di un sale a base d'ossido d'argento, precipita tosto cloruro di questo metallo: per lo più si forma contemporaneamente ipoclorito d'argento (AgO,ClO) il quale per ulteriore reazione del cloro si cangia in cloruro e clorato d'argento.

Il solfuro d'argento si cangia in cloruro quando si calcina in mescolanza con cloruro di sodio in contatto dell'aria; il sodio si cangia in solfato di soda

$$(AgS+NaCl+4O=AgCl+NaO,SO^3).$$

Misto il medesimo solfuro d'argento a soluzione di cloruro di sodio e di protocloruro di rame, fornisce cloruro d'argento: il rame si converte in sotto-cloruro (Cu^2Cl) che rimane in soluzione nel cloruro di sodio.

Si scorge pertanto che numerose e svariate maniere di reazioni possono produrre cloruro d'argento. Delle quali reazioni alcune danno la spiegazione di operazioni metallurgiche, che si descriveranno a suo tempo.

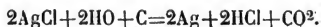
(1) Proust osservò che le monete d'argento di un vascello spagnuolo da più anni sommerso nel mare, si erano convertite interamente in cloruro d'argento.

Nei laboratorii si prepara il cloruro d'argento aggiungendo a soluzione di nitrato di questo metallo, od acido cloridrico, o soluzione di sale marino.

§. **1131.** — Il cloruro d'argento ottenuto per precipitazione è una materia bianca, sottilmente divisa nell'atto in cui si forma, ma che abbandonata a sè, o meglio, e più prontamente, per l'agitazione e lo scuotimento violento del liquido in cui sta immerso, si rappiglia in fiocchi che hanno l'aspetto di latte coagulato (precipitato caseoso): è bianco, e tale si conserva nell'oscurità; non così se la luce solare diretta o diffusa venga a percuoterlo, nel quale caso esso si tinge in violaceo, quindi in nero, con isvolgimento di cloro, convertendosi in sottocloruro (Ag^2Cl). La luce solare non lo altera quando si trovi in un'atmosfera di gas cloro umido.

Il cloruro d'argento è fusibile a temperatura di $+260°$; fuso, si mostra come un liquido giallo, che per raffreddamento si rappiglia in una massa solida trasparente, che si può tagliare col coltello, e che a cagione del suo aspetto simile a quello della materia delle corna degli animali, venne chiamata dagli antichi chimici *luna cornea*.

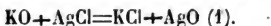
Scaldato fortemente il cloruro d'argento fuso si converte in vapori, e può distillarsi. Il calore non lo decompone. Scaldato con carbone non contenente idrogeno, il cloruro d'argento non è decomposto: si decompone allorchè misto a carbone e portato a temperatura elevata reagisce col vapore d'acqua: nel qual caso si genera acido cloridrico, acido carbonico, e l'argento si riduce compiutamente.

$$2AgCl+2HO+C=2Ag+2HCl+CO^2.$$

Esso si riduce facilmente ad argento metallico allorchè si scalda con sostanze contenenti ad un tempo carbonio ed idrogeno, quale ad esempio la colofonia, od altra materia congenere. Scaldato con zinco, o ferro, o stagno, o bismuto, o rame, o piombo ecc., si riduce ad argento metallico, cedendo il cloro ai metalli coi quali reagisce. Il ferro e lo zinco lo decompongono anche alla temperatura ordinaria: la reazione si fa molto più facile in seno all'acqua mista ad acido cloridrico, o ad una soluzione di sale marino. Il metallo riducente si converte in cloruro.

Il cloruro d'argento è insolubile affatto nell'acqua pura, ed è insolubile nell'acido nitrico; l'acido cloridrico non lo scioglie a freddo, ma lo scioglie sensibilmente se concentrato e bollente, e col raf-

freddamento lo fornisce in cristalli ottaedrici. L'acido solforico concentrato lo decompone col soccorso del calore, generando solfato d'argento ed acido cloridrico.

Il cloruro d'argento non è decomposto a freddo dalle soluzioni degli alcali caustici. Colla bollizione esso ne è decomposto rapidamente in ossido d'argento ed in cloruro alcalino. Così se si adopera potassa caustica la reazione si esprimerà dall'equazione

$$KO + AgCl = KCl + AgO \ (1).$$

Gli alcali ed i carbonati degli ossidi alcalini, compresi quelli di calce, di magnesia ecc. decompongono il cloruro d'argento per via secca, ripristinando l'argento allo stato metallico.

L'ammoniaca liquida è lo sciogliente per eccellenza del cloruro d'argento, e lo scioglie, ancorchè fuso, con molta prontezza, in un liquido incoloro, il quale, se resti esposto per qualche tempo all'aria, perde ammoniaca e depone cristalli cubici di cloruro d'argento. Se in questa soluzione s'immerge una lastra di rame, l'argento vi si precipita ridotto, mentre a questo si sostituisce rame, che si discioglie nel liquido ammoniacale.

Se alla soluzione del cloruro d'argento nell'ammoniaca si aggiunge un acido, se ne precipita il cloruro. Nella soluzione medesima l'acido solfidrico determina la precipitazione di solfuro d'argento.

Dicemmo essere il cloruro d'argento insolubile nell'acqua. Per ciò una tenuissima quantità d'argento in dissoluzione è svelata dall'acido cloridrico e dalle soluzioni dei cloruri. Un liquido che non contenga che 1|400000 del suo peso d'argento, s'intorbida ancora sensibilmente dall'acido cloridrico, o dal cloruro di sodio.

Le soluzioni dei cloruri alcalini (potassio, sodio, calcio, ecc.) concentrate e bollenti, sciolgono sensibilmente il cloruro d'argento, formando con esso cloruri doppi, i quali sono composti definiti e possono ottenersi cristallizzati. Codesti composti tuttavia si decompongono se vengano a sciogliersi in molta acqua, o loro si aggiunga acido nitrico; in ambedue i casi essi forniscono cloruro di argento.

(1) Se al liquido alcalino si aggiunge alquanto zucchero, a vece di ottenere ossido d'argento, si ottiene argento ridotto. Il cloruro d'argento essendo corpo che per la sua natura si può ottenere purissimo, può in tal guisa servire alla preparazione di argento chimicamente puro.

Una soluzione di sale marino, non scioglie a temperatura di 0° che tracce insensibili di cloruro d'argento: a +10° ne scioglie 17|10000 del peso di cloruro di sodio ch'essa contiene: a +18°, 24|10000, ed a +100°, 68|10000.

Il cloruro d'argento si discioglie facilmente nel cianuro di potassio, e genera un doppio cianuro, capace di cristallizzazione.

Finalmente si discioglie il cloruro d'argento nelle soluzioni dei solfiti, e specialmente degli iposolfiti alcalini, generando sali doppi solubili.

Dicemmo che il cloruro d'argento esposto ai raggi della luce si annerisce, perdendo cloro, e passando a sottocloruro (Ag^2Cl): modificato in tal guisa esso non si discioglie più per intero nell'ammoniaca, e lascia un residuo d'argento metallico.

Il cloruro d'argento se trovisi misto con alquanto protocloruro di mercurio, resiste all'azione della luce senza tingersi in nero.

§. **1132**. — Trovasi in natura il cloruro d'argento nella specie mineralogica che chiamasi *kerargira*, *argento corneo*, *argento muriatato* (*hornsilber* o *silberhornerz* dei Tedeschi). È sostanza bianca o bruna, che come la cera, o come il tessuto corneo, si può tagliare col coltello; ha densità tra 4,75 a 5,55; è insolubile nell'acqua, fissa al calore, fusibile al cannello, difficile a ridursi, e che fornisce argento metallico quando bagnata con acqua si applica su d'una lastra di ferro o di rame. Trovasi talora cristallizzata in cubi od in ottaedri, o nelle forme intermedie; più spesso amorfa. È questo un minerale d'argento raro in Europa, ma si rinviene spesso ed abbondantemente nelle miniere d'argento del Messico, e del Perù, insieme coll'argento nativo, e si scava come ottimo minerale d'argento.

§. **1133**. — Il cloruro d'argento riceve qualche utile applicazione nell'argentatura a freddo, sul rame, sull'ottone. I miscugli che a tal uopo si adoprano, e che indicheremo a suo tempo, sono essenzialmente costituiti da cloruro d'argento. Questo stesso composto, precipitato sulla carta, costituisce la *sostanza sensibile* che riceve le immagini degli oggetti nei procedimenti di daguerreotipia secondo il metodo di Talbot, siccome vedremo in altra occasione.

Argento e Bromo.
Bromuro d'argento. AgBr=2350.

§. 1134. — Il bromo intacca prontamente l'argento metallico e lo converte in bromuro. Una lastra d'argento esposta ai vapori di bromo si copre di un velo di bromuro.

Si prepara bromuro d'argento precipitando una soluzione di nitrato d'argento vuoi con acido bromidrico, vuoi con una soluzione di un bromuro (bromuro di sodio, o di potassio).

È questo composto molto somigliante al cloruro d'argento; è insolubile nell'acqua e nell'acido nitrico, fusibile in un liquido rosso, il quale col raffreddamento si rappiglia in una massa di consistenza cornea: è riducibile a non molto elevata temperatura dall'idrogeno, e da parecchi metalli, quali sono il ferro, lo zinco, il rame ecc.

Bianco al momento della sua produzione per precipitazione, il bromuro d'argento prende tosto una tinta gialla. È assai meno solubile nell'ammoniaca che il cloruro d'argento; come il cloruro si discioglie nelle soluzioni degli iposolfiti alcalini, del cianuro di potassio; coi bromuri alcalini forma bromuri doppi, simili ai doppi cloruri di questo stesso metallo. A dolce calore può fondersi col carbonato di soda senza decomporsi; non così a temperatura elevata, a cui l'argento si riduce, mentre si forma bromuro di sodio. È più che il cloruro proclive alla decomposizione sotto l'influenza della luce, e tosto si fa bruno con svolgimento di bromo.

Reagendo con cloro il bromuro d'argento si decompone, si cangia in cloruro, e fornisce vapori di bromo.

Si trova bromuro d'argento in natura nelle miniere d'argento del Messico, associato al cloruro d'argento.

Si compone il bromuro d'argento in 100 parti da

Argento	57,45
Bromo	42,55
	100,00

i quali numeri corrispondono alla formola soprallegata AgBr.

§. **1135**. — Il bromuro d'argento si forma nei procedimenti di daguerreotipia quando la lastra d'argento, esposta ai vapori dell'acqua bromata, si prepara a ritenere le immagini che essa deve ricevere nella camera oscura.

ARGENTO E IODIO.
IODURO D'ARGENTO. AgI=2936.

§. **1136**. — Come il bromo ed il cloro, il iodio aggredisce l'argento anche all'ordinaria temperatura, e lo converte in ioduro.

Si ottiene per via umida ioduro d'argento, precipitando un sale di argento solubile con soluzione d'ioduro di potassio.

Si trova pure in natura nel regno minerale il ioduro d'argento. Vauquelin lo trovò nelle miniere argentifere del Messico, e Berthier in quelle di Pollauen, in cristalli bianchi lamellari.

Ottenuto per precipitazione il ioduro d'argento è fioccoso come il cloruro, bianco volgente al giallognolo; alla luce si fa nero, ma più lentamente che il cloruro. Il calore lo colora in rosso: col raffreddamento esso ripiglia la sua tinta gialla. È insolubile nell'acqua; pochissimo solubile nell'ammoniaca liquida. È solubile in una soluzione di ioduro di potassio, con cui forma doppi ioduri, cristallizzabili. Gli altri ioduri alcalini lo disciolgono pure.

Il ioduro d'argento si decompone reagendo coll'idrogeno, riducendosi ad argento metallico, con produzione d'acido iodidrico. Reagendo col ferro, collo zinco, col rame, si decompone, e fornisce argento metallico. Scaldato in una corrente di cloro o di vapori di bromo si decompone, fornisce vapori d'iodio, e si converte in cloruro o bromuro d'argento.

Si compone il ioduro d'argento in 100 parti da

Argento	45,98
Iodio	54,02
	100,00

Il ioduro d'argento esposto ai raggi solari, si decompone rapidamente e si annerisce quando venga tocco da corpi riducenti, quali sono l'acido pirogallico, il solfato di protossido di ferro ecc.

§. **1137**. — Il ioduro d'argento si forma nella preparazione delle piastre d'argento che debbono ricevere le immagini fotografiche. Esso serve alla preparazione delle carte sensibili nella fotografia sulla carta ecc.

Argento e Fluorio.
Fluoruro d'argento. AgFl=1590.

§. **1138**. — Questo composto è solubile nell'acqua, perciò non può ottenersi per via di precipitazione. A prepararlo è mestieri saturare carbonato d'argento, od ossido d'argento, con acido fluoridrico. La soluzione di questo sale evaporata fornisce una massa salina, deliquescente, fusibile pel calore senza decomposizione, e che solo perde fluorio, e si riduce in parte, quando soggiace a temperatura molto elevata.

Il fluoruro d'argento si decompone sotto l'influenza del cloro, e fornisce *gas fluorio*, il quale non potè finora coercirsi, siccome corpo che aggredisce la materia dei vasi che a tale uso potrebbero destinarsi.

Il fluoruro d'argento si adopera come sostanza acceleratrice nella produzione delle immagini fotografiche.

Argento e Cianogeno.
Cianuro d'argento. AgCy=1675.

§. **1139**. — Se si aggiunge acido cianidrico ad una soluzione di un sale d'argento, se ne precipita tosto una sostanza insolubile che è il cianuro d'argento, composto in 100 parti da

Argento	80,60
Cianogeno	19,40
	100,00

e che risulta dalla combinazione di 1 eq. d'argento ed 1 eq. di cianogeno: onde la sua formola AgCy.

§. **1140.** — È il cianuro d'argento un corpo bianco, fioccoso come il cloruro d'argento, insolubile nell'acqua fredda, pochissimo solubile nell'acqua bollente: a caldo si discioglie negli acidi nitrico e solforico concentrati, nei quali, se diluiti con acqua, esso è insolubile a freddo. Esposto alla luce si tinge in nero.

L'acido cloridrico lo decompone prontamente e ne sprigiona acido cianidrico ($AgCy+HCl=AgCl+HCy$). Egualmente lo decompone l'acido solfidrico, con produzione di solfuro d'argento, e svolgimento d'acido cianidrico ($AgCy+HS=AgS+HCy$).

L'iposolfito di soda discioglie prontamente il cianuro d'argento. I cianuri di potassio, sodio, calcio ecc., lo disciolgono generando doppi cianuri, cristallizzabili, dai quali i cloruri solubili e l'acido solfidrico non precipitano l'argento. I cianuri suddetti non disciolgono il cianuro d'argento che abbia sofferto annerimento sotto l'azione della luce.

Le reazioni del cianuro d'argento coi cianuri solubili, e coll'iposolfito di soda, danno ragione di alcuni fenomeni che si presentano nella galvanoplastica, ed in varii procedimenti d'argentatura, non che nella fotografia, nella quale talvolta si adopera il cianuro d'argento come sostanza sensibile alla luce, talaltra s'impiega il cianuro di potassio come reagente che toglie la sensibilità, disciogliendo ed esportando il cianuro d'argento.

§. **1141.** — L'insolubilità del cianuro d'argento nell'acqua anche sensibilmente acida per acido nitrico, fa sì che una soluzione di nitrato d'argento aggiunta ad un liquido che contenga acido cianidrico libero (acqua distillata di mandorle amare ecc.), vi produca tosto un precipitato bianco, il quale facilmente si riconosce per cianuro d'argento, quando raccolto su d'un filtro, lavato, quindi bagnato con una goccia d'acido cloridrico, esala odore d'acido cianidrico.

Il cianuro d'argento scaldato a temperatura elevata si decompone e fornisce cianogeno; esso quindi presenta un fenomeno d'ignizione, e si converte in *paracianuro d'argento*, che poi bruciasi parzialmente se si continui la calcinazione in contatto coll'aria, e si cangia in argento metallico, senza che tuttavia intera si faccia questa mutazione.

Protossido d'argento ed Acido nitrico. Nitrato d'argento. $AgO,AzO^5=2125$.

§. **1142.** — L'acido nitrico discioglie prontamente l'argento, specialmente sotto l'influenza del calore, la reazione è accompagnata da svolgimento di prodotti nitrosi. Se l'argento disciolto è puro, si ottiene pretto nitrato d'argento, che colla concentrazione e col successivo raffreddamento del liquido si rappiglia in cristalli che hanno la forma di tavole quadrilatere od esagonali. Questo sale contiene in 100 parti

Ossido d'argento	68,24
Acido nitrico	31,76
	100,00

onde la sua formola AgO,AzO^5.

È il nitrato d'argento affatto incoloro, di sapore amaro, pungente, metallico; inalterabile per l'azione dell'aria, si colora in bigio o nero sotto l'influenza della luce solare (1). Si scioglie a freddo in un peso d'acqua eguale al suo, ed in minore quantità d'acqua bollente: si scioglie in 4 volte il suo peso d'alcool bollente, ed in 10 volte d'alcool freddo. Si scioglie pure sensibilmente nell'etere solforico. Se il sale non contiene acido nitrico libero, la sua soluzione acquosa è compiutamente neutra alla carta di tornasole.

Il nitrato d'argento tinge prontamente in nero la pelle, i peli, le unghie, i capelli ecc. Le macchie, che in tal guisa si producono, si possono togliere col mezzo di una soluzione di cianuro di potassio, o di bicloruro di mercurio.

I cristalli di nitrato d'argento sono anidri; a moderato calore si struggono e si fanno compiutamente liquidi. La massa liquida abbandonata al raffreddamento si solidifica e prende struttura cristallina. Così preparato il nitrato d'argento prende il nome di *pietra infernale* presso i farmacisti; a questa si dà ordinariamente la forma di cilindretti grossi quanto un cannoncello di penna da scrivere, colando il nitrato d'argento fuso entro uno stampo metallico leggermente

(1) Pare che quest'effetto non succeda quando il nitrato d'argento non è tocco da materie riducenti di origine organica.

spalmato d'olio (v. §. 390), siccome usasi fare per la potassa caustica (1).

A temperatura corrispondente al calore rosso il nitrato d'argento si decompone e fornisce dapprima nitrito d'argento, poi argento metallico. Così avviene quando si spande nitrato d'argento sui carboni accesi; la combustione di questi si rende molto vivace per l'ossigeno che il nitrato loro cede decomponendosi: poco dopo la loro superficie si scorge coperta d'argento ridotto.

Il fosforo introdotto in una soluzione di nitrato d'argento, ne precipita ridotto il metallo. Parecchie materie organiche reagendo sul nitrato d'argento lo decompongono compiutamente, e ne riducono il metallo: tali sono lo zucchero di canna, lo zucchero d'uva o glucosia, alcuni olii essenziali ecc. Queste reazioni possono applicarsi alla fabbricazione degli specchi.

Una stoffa bagnata di soluzione neutra di nitrato d'argento, o tenuta in un'atmosfera di gas idrogeno, si copre dopo qualche tempo d'uno strato d'argento metallico.

Misto col fosforo in polvere il nitrato d'argento scoppia sotto la percussione.

§. **1143**. — Il nitrato d'argento si prepara per lo più con argento contenente una più o meno ragguardevole proporzione di rame. In questo caso la soluzione riesce colorata in azzurro, per mescolanza di nitrato di rame. Si può tuttavia da questa stessa soluzione ricavare nitrato di argento puro, evaporandola fino a secchezza, quindi scaldando il residuo a fusione, e continuando nel riscaldamento finchè scompaia nella massa salina ogni traccia di colore azzurro; nella quale operazione tutto il nitrato di rame vien decomposto, e ridotto ad ossido di rame insolubile, mentre il nitrato d'argento non si altera punto, se pure non si eccede nel riscaldamento. Ripigliando la massa residua con acqua a blando calore, si ridiscioglie tutto il nitrato d'argento, mentre intatto rimane l'ossido di rame. Da ciò si comprende come a preparare nitrato d'argento puro non sia mestieri ricorrere ad argento già purificato precedentemente, e si

(1) Usasi dare al nitrato d'argento questa forma che più comoda riesce per gli usi della chirurgia, la quale si vale di questa sostanza per distruggere le carni vegetanti delle ulcere ecc.

possa a tal uopo adoperare l'argento ramifero delle monete, degli ornamenti ed arredi domestici ecc.

La dissoluzione di nitrato d'argento è capace di disciogliere l'argento metallico sottilmente diviso, ne risulta un sale che chiamasi *nitrito d'argento;* la reazione non è accompagnata da sviluppamento di gas: una parte dell'acido nitrico combinato coll'ossido d'argento, perde del suo ossigeno ed ossida nuovo argento; si forma un liquido giallo, che contiene nitrito neutro d'argento, ed un precipitato giallo insolubile di nitrito basico.

§. **1144**. — Il nitrato d'argento si decompone in contatto delle materie animali e le annerisce; se la soluzione non è concentrata il colore riesce bruno; le lavature con acqua non tolgono il colore così prodotto: quindi il nitrato d'argento s'impiegò a tingere in nero i capelli, la barba ecc. A quest'uso si destina una soluzione eterea di nitrato di argento, colla quale si bagnano i capelli od i peli della barba (1), coll'avvertenza di non toccare colla soluzione la pelle, la quale ne verrebbe annerita. Se non che quando la pelle si fosse macchiata in nero dal nitrato d'argento, sarebbe pur facile ridurla nuovamente a bianchezza, lavandola con soluzione di cianuro di potassio.

Si adopera il nitrato d'argento per segnare con cifre o caratteri la biancheria, e farvi note indelebili. Perciò si comincia dal bagnare con soluzione di carbonato di potassa o di soda la tela, sia di lino, o canapa, o cotone, in quella parte su cui s'intende di scrivere; poi sulla tela preparata si scrive con una soluzione di nitrato d'argento mista ad alquanta mucilagine di gomma arabica (2). La potassa o la soda s'impadroniscono dell'acido nitrico del nitrato d'argento, e pongono in libertà l'ossido d'argento, il quale contrae aderenza colla fibra ve-

(1) A questa soluzione eterea, a cui si può sostituire la soluzione acquosa di nitrato d'argento, si dà il nome di *acqua della China* (*eau de Chine*).

(2) Si adopera a tal uso una soluzione di 2 parti di nitrato d'argento in 7 parti d'acqua, a cui siansi aggiunte 2 parti di gomma arabica. Per dare a questo liquido un colore che agevoli lo scrivere, suolvisi aggiungere alquanto biossido di manganese in polvere sottile. Con questo inchiostro non possono adoprarsi penne metalliche.

A preparare la tela su cui s'intende di scrivere colla soluzione accennata, s'impiega un liquido che si fa sciogliendo in 16 parti d'acqua 4 parti di carbonato di soda cristallizzato, ed 1 parte di gomma arabica.

getale, e diventa dopo breve tempo nero per riduzione dell'argento, specialmente se soggiaccia all'azione diretta dei raggi solari. I caratteri così tracciati sulla tela non si cancellano nè per la lavatura con acqua, nè per l'azione degli alcali caustici, nè pel contatto degli acidi (aceto, sugo di limoni ecc.), onde il nome d'*inchiostro indelebile* che si dà alla soluzione di nitrato d'argento destinata a tale uso. Si possono togliere i caratteri facendo reagire sovr'essi una soluzione di cloro, che converte l'argento in cloruro, e lavando quindi la tela con ammoniaca, la quale discioglie il cloruro d'argento. La cancellatura di questi caratteri riesce tuttavia incompiuta per lo più, e la tela si trova considerevolmente affievolita, e spesso corrosa. Egualmente si cancellano i caratteri suddetti quando si lavino con soluzione di cianuro di potassio.

Il nitrato d'argento si adopera in forma di soluzione per incidere sull'acciaio; al liquido che a tal uso si destina si diede il nome di *glifogeno*, e si compone di nitrato d'argento, acido nitrico, acqua ed alcool. Nell'Istituto tecnico di Berlino si usa mescolare $^1/_2$ parte di nitrato d'argento, con 4 parti d'acido nitrico chimicamente puro, e della densità 1,22, a cui si aggiungono 15 parti di spirito di vino al grado 80 dell'areometro centesimale, e 30 parti d'acqua distillata.

Il nitrato d'argento adoprasi pure per disegnare o meglio incidere sull'avorio, siccome praticasi dai fabbricanti di mobili ed altri oggetti di lusso intarsiati. Questo genere di lavoro si eseguisce ordinariamente incidendo sull'avorio, poi riempiendo i tratti incavati dal bulino con una vernice nera che prontamente si essica, e fa comparire nero il disegno ben nitido sul fondo bianco dell'avorio. A questo modo di lavoro si sostituisce il seguente. Si copre la superficie dell'avorio con una vernice da incisore, e sovr'essa si disegna con una punta, la quale scopre l'avorio sottoposto. Compiuto il disegno, vi si applica sopra una soluzione preparata col disciogliere 5 parti d'argento fino in 30 parti d'acido nitrico, e diluendo la soluzione con 125 parti di acqua. Si lascia reagire questa soluzione sopra l'avorio per una mezz'ora all'incirca, poi si asciuga la lastra con carta da filtro, e si espone alla luce, perchè i tratti riescano di colore nero schietto. Da ultimo si toglie la vernice che copre l'avorio. I tratti riescono permanenti. L'acido nitrico in questa operazione intacca i sali calcari dell'avorio e li discioglie: l'argento si depone nei tratti del disegno, e, ridotto dalla materia organica, dà ai tratti la tinta nera.

Il nitrato d'argento adopravasi altra volta come materia tintoriale affine d'imprimere le stoffe in nero. Questa pratica è ora abbandonata, pel prezzo troppo elevato del nitrato d'argento, e per la possibilità di ottenere eguali risultamenti per mezzo di materiali di minor costo.

OSSIDO D'ARGENTO ED ACIDO SOLFORICO.
SOLFATO D'ARGENTO. $AgO,SO^3=1950$.

§. **1145.** — L'argento si discioglie facilmente nell'acido solforico concentrato e bollente. La reazione è accompagnata da sprigionamento d'acido solforoso: il liquido abbandonato al raffreddamento fornisce cristalli anidri, in forma di piccoli aghi, di solfato d'argento AgO,SO^3. Se la cristallizzazione succede lentamente si conseguiscono cristalli di forma ottaedrica. Pertanto, a convertire 1 eq. d'argento in solfato, si richieggono 2 eq. d'acido solforico, dei quali uno si consuma nel generare l'ossido d'argento, cui salifica l'altro equiv. d'acido non decomposto, siccome si scorge nell'equazione

$$Ag+2SO^3=AgO,SO^3+SO^2.$$

Se ad una soluzione alquanto concentrata di nitrato d'argento si aggiunge soluzione di solfato di soda, si ottiene un precipitato di solfato d'argento, il quale è poco solubile nell'acqua a freddo (1).

Si compone il solfato d'argento in 100 parti da

Ossido d'argento	74,36
Acido solforico	25,64
	100,00

§. **1146.** — Il solfato d'argento ha sapore metallico ingrato; è pochissimo solubile nell'acqua fredda, alquanto più solubile nell'acqua bollente, la quale ne scioglie solo $^1/_{88}$ del suo peso, e raf-

(1) L'argento diviso in polvere sottile od in lamelle, si discioglie a freddo nell'acido solforico fumante, ed anche nell'acido solforico monoidratato. Qual prodotto emerga da questa reazione, la quale non è accompagnata da sviluppamento di verun corpo gasoso, è cosa non ancora dichiarata.

freddandosi lo abbandona pressochè in totalità: si scioglie assai bene nell'acido solforico, da cui lo si precipita in gran parte collo aggiungervi acqua.

Resiste il solfato d'argento a temperatura assai elevata, e non si decompone che a calore rosso, dando acido solforoso ed ossigeno, ed un residuo d'argento metallico.

Il solfato d'argento si forma nell'operazione dello *spartimento* (*départ* dei Francesi) mediante cui si separa l'argento dall'oro e dal rame. Trattando con quest'acido una lega ternaria di rame, argento oro, si ottiene quest'ultimo metallo siccome residuo, ed una soluzione acida contenente solfato di rame e solfato d'argento, da cui si precipita l'argento col mezzo di lastre di rame che in essa s'immergono.

Formasi solfato d'argento allorchè si fa bollire una soluzione di solfato di sesquiossido di ferro con argento metallico.

Il solfato d'argento serve talvolta al chimico come reagente pel cloro e pei cloruri, in sostituzione del nitrato.

Ossido d'argento ed Acido fosforico.
Fosfato d'argento. $3(AgO),PO^5$=5250.

§. **1147.** — Si ottiene il fosfato d'argento, di cui è qui discorso, precipitando una soluzione di nitrato d'argento con una soluzione di fosfato neutro di soda ($2(NaO),HO,PO^5$) (v. §. 490). Si forma tosto, dalla mescolanza dei due liquidi, un precipitato di fosfato d'argento, in cui 1 eq. d'acido fosforico satura 3 eq. d'ossido d'argento.

È questo sale una polvere di colore giallo-chiaro, pochissimo solubile nell'acqua, che alla luce solare si colora in bigio.

Questo sale fusibile colle sostanze vetrose (vetri, smalti ecc.), le tinge in giallo, e venne perciò commendato come colore nella pittura sulla porcellana, sul vetro ecc.

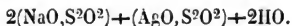
Ossido d'argento ed Acido iposolforoso. Iposolfito d'argento. $AgO,S^2O^2=2050$.

§. **1148.** — L'iposolfito d'argento si genera allorquando si fa reagire una soluzione debole d'un sale solubile d'argento con una soluzione di un iposolfito: è mestieri che rimanga nel miscuglio un legger eccesso di soluzione di sale d'argento. Il medesimo sale si produce quando si aggiunge ad una soluzione d'iposolfito di barita alquanto acido solforico, che ne precipita la barita, e tosto si versa entro il liquido alquanto cloruro d'argento, che tosto si discioglie. Se a questo liquido così preparato, e reso limpido per filtrazione, si aggiunge una sufficiente quantità d'alcool, se ne precipita l'iposolfito d'argento.

Le soluzioni anche debolissime di questo sale si distinguono in particolar modo dal loro sapore dolce zuccherato. L'acido cloridrico, e le soluzioni dei clorurì, non ne precipitano l'argento. L'iposolfito d'argento ha la proprietà di disciogliersi nelle soluzioni degl'iposolfiti alcalini, e formare con essi sali doppi.

L'ossido d'argento aggiunto a soluzione d'un iposolfito alcalino decompone una parte di questo, e ne isola la base alcalina; l'iposolfito d'argento generato si combina coll'iposolfito alcalino superstite formando un sale doppio: gl'iposolfiti di potassa, di soda, d'ammoniaca ecc., disciolgono il cloruro, il ioduro, ed il bromuro d'argento, generando iposolfiti doppi. Queste reazioni forniscono liquidi dai quali l'alcool precipita i doppi iposolfiti.

L'iposolfito doppio d'argento e di soda preparato nel modo suddescritto, ha la formola

$$2(NaO,S^2O^2)+(AgO,S^2O^2)+2HO.$$

Quando si versa soluzione di nitrato d'argento entro una soluzione d'iposolfito di soda, si ottiene un precipitato, il quale dapprima fioccoso, prende colle lavature la forma cristallina. La formola di questo sale è

$$NaO,S^2O^2+AgO,S^2O^2+HO.$$

La solubilità dei sali insolubili d'argento nelle soluzioni degl'iposolfiti alcalini, ci spiega molti fatti relativi alla fotografia, all'argentatura dei metalli ecc.

Ossido d'argento ed Acido fulminico.
Fulminato d'argento. $(AgO)^2,Cy^2O^2=3750$.

§. **1149.** — Si prepara il fulminato d'argento come il fulminato di mercurio, facendo cioè reagire proporzioni convenienti di nitrato di argento acido con alcool. A tal uopo si disciolgono gr. 2,25 d'argento fino in 45 gr. d'acido nitrico segnante gradi 40 all'areometro: nella dissoluzione si versano gr. 60 d'alcool a gradi 85 dell'areometro centesimale, e si porta il miscuglio alla bollizione. La reazione si fa tosto alquanto violenta, e perciò si aggiungono al liquido a refratte dosi altri 60 grammi d'alcool. Il rigonfiarsi del liquido rende necessario che questa operazione si eseguisca in un matraccio od in una storta di capacità assai superiore al volume complessivo dei liquidi reagenti. Durante la reazione si depone il fulminato d'argento, che si raccoglie poi su di un filtro, e si lava con acqua distillata, quindi ancor umido si divide in piccole porzioni separate, che si fanno seccare a bassa temperatura.

È il fulminato d'argento una sostanza cristallizzata in aghi bianchi splendenti, ha sapore acre-amarognolo metallico; si scioglie in 36 volte il suo peso d'acqua bollente, e se ne separa per raffreddamento. Alla luce solare si altera colorandosi prima in rosso, poi in nero.

Si compone il fulminato d'argento da

Ossido d'argento	77,33
Acido fulminico	22,67
	100,00

La proprietà più essenziale di questo preparato è quella di esplodere con violenza allorquando si frega, o si percuote, o solo si comprime con un corpo duro; e quando soggiace a temperatura alquanto elevata, o vien tocco da una scintilla elettrica. Nello scoppiare esso si circonda di una fiamma azzurrognola: i prodotti della sua decomposizione sono acido carbonico, azoto; l'argento trovasi ridotto. Tocco dall'acido solforico, dal cloro, scoppia eziandio il fulminato di argento; non così reagendo cogli acidi cloridrico, solfidrico, iodidrico, i quali lo decompongono tranquillamente.

Lo scoppiare del fulminato d'argento è simile a quello del fulminato di mercurio, ma più violento, ond'esso deve annoverarsi tra le composizioni piriche che diconsi *rompenti* (*brisantes*), a cui nessun'arma potrebbe resistere per quanto se ne facessero robuste le pareti. Alcuni decigrammi di questo sale gettati sui carboni incandescenti, scoppiano con fragore pari a quello di un colpo di pistola.

Si adopera il fulminato d'argento nella preparazione di quei piccoli involti di carta, o cartoccini, i quali, gettati con alquanta forza contro un corpo duro, scoppiano. In essi si pone una piccolissima dose di fulminato d'argento ed insieme un sassolino od altro corpo duro ed alquanto pesante: questo, nell'urtare che fa il cartoccino, lanciato sul suolo ad esempio, percuote il fulminato d'argento, e ne determina lo scoppio.

Egualmente è fulminato d'argento il preparato che serve a fare quegli involti di carta nei quali si contiene un confetto, e che scoppiano, con sorpresa, e talvolta con isgomento di chi li apre. Cotesti involti detonanti caddero meritamente in disuso.

Si servono i fisici dell'argento fulminante in alcuni sperimenti sull'elettricità e sul calore raggiante.

Sempre poi è da maneggiarsi questo corpo con le precauzioni maggiori che si possono, essendochè è nel novero dei prodotti detonanti più pericolosi.

Ossido d'argento ed Acido silicico.

§. **1150**. — I silicati che si conoscono sotto il nome di vetri, disciolgono l'ossido d'argento, e si colorano in giallo. Quindi l'ossido d'argento può adoperarsi nella fabbricazione dei vetri colorati.

Egualmente colora il vetro in giallo il cloruro d'argento, il quale si destina a tal uopo più sovente che altri preparati di questo metallo.

Leghe dell'argento.

§. **1151.** — L'argento si unisce a molti dei metalli dei quali abbiamo già tenuto discorso: alcuni dei composti che ne risultano meritano speciale menzione.

§. **1152.** *Argento* e *zinco.* — Si uniscono facilmente questi metalli col mezzo della fusione. Una lega di 2 parti di zinco ed 1 parte di argento, è bianca, di grana fina ed alquanto malleabile: ha densità maggiore della media densità dei due metalli; è fragile. Calcinata all'aria si decompone: lo zinco si evapora e si ossida; rimane l'argento, di cui una parte sensibile si disperde in vapori. Secondo Fischer si ottiene un composto di zinco ed argento, quando si precipita l'argento dalla soluzione del nitrato col mezzo dello zinco metallico.

§. **1153.** *Argento* e *ferro.* — Secondo le sperienze di Rinman, 5 parti di argento potrebbero unirsi con 1 parte di ferro. L'argento acquisterebbe per questo fatto maggior durezza, senza perdere nella malleabilità. Per l'incontro il ferro non potrebbe unirsi ad una proporzione d'argento maggiore di $^1/_8$ del suo peso. Secondo Morveau, quando si fondono insieme argento e ferro, e la massa fusa si abbandona a se stessa, si ottengono due leghe che si separano per differenza di densità: l'inferiore di argento contenente $^1/_{320}$ di ferro, la superiore di ferro contenente $^1/_{80}$ d'argento. Il ferro unito all'argento prenderebbe durezza, e conserverebbe la struttura del puro ferro.

Karsten osservò che se si affina il ferro coll'addizione di 1,5 $^0/_0$ di argento, il ferro perde assai nelle sue qualità; le barre fucinate si mostrano agre e fragili a caldo; un ferro contenente solo 0,034 $^0/_0$ d'argento si mostra fragile a caldo, come il ferro contenente solfo.

Meno nociva sembra riuscire la presenza dell'argento nell'acciaio, il quale anzi, unito a piccola proporzione di questo metallo, sembra rendersi migliore per alcuni lavori. S'incontrano difficoltà nell'unire l'argento all'acciaio. Se si fondono insieme 1 parte d'argento e 150 o 200 parti d'acciaio, si conseguisce una massa, da cui nel raffreddamento si separano globetti d'argento. Fondendo 1 parte d'argento e 500 parti d'acciaio, si ottiene una massa metallica uniforme, da cui non si separa più argento, e che si mostra omogenea dopo il lavoro della fucina. L'acciaio così preparato (detto *Silver-steel* dagl'Inglesi) è più duro che l'acciaio fuso, più duro che il *wootz* indiano, e si

fucina senza fessurarsi, ed è pregiato siccome acconcio alla fabbricazione delle lame dei rasoi, dei temperini e degli strumenti di chirurgia.

§. **1154**. *Argento* e *Niccolo*. — Questi due metalli sono poco proclivi ad unirsi. Se si fondono insieme parti eguali di argento e niccolo, e si abbandona il crogiuolo a lento raffreddamento, si ottengono due strati; di questi l'inferiore è di argento, contenente poco niccolo; il superiore è di niccolo, contenente poco argento.

Col cobalto si comporta l'argento presso a poco come col niccolo.

§. **1155**. *Argento* e *Stagno*. — Si uniscono questi metalli col mezzo della fusione. 1 parte di stagno e 4 parti d'argento danno una lega che quanto alla durezza si accosta al bronzo, ed è fragile. Parti eguali dei due metalli compongono una lega fragile e di tale durezza, che appena può essere intaccata dalla lima. Piccolissima proporzione di stagno che si aggiunga all'argento, toglie a questo la sua malleabilità.

§. **1156**. *Argento* e *Piombo*. — Si possono questi metalli unire in qualsivoglia proporzione. Le leghe che ne risultano sono fusibili a temperatura inferiore a quella a cui si fonde l'argento; e se in esse abbonda grandemente il piombo, la loro fusibilità trovasi ancor maggiore di quella del piombo puro.

L'argento unito al piombo perde nella sua elasticità e nella sonorità, e si mostra più pieghevole e docile al martello che l'argento puro.

Se si porta a fusione una lega di poco argento e molto piombo, quale è quella che si consegue dal trattamento metallurgico delle galene argentifere, poi si abbandona a lento raffreddamento la massa metallica fusa, si osserva che ad una temperatura determinata vi si formano cristalli cubici, i quali sono di piombo puro, e stanno per qualche tempo nuotanti in un bagno di materia più fusibile, che è una lega di piombo argentifero più ricca in argento che la lega primitiva. Si possono separare da questa, mentre è ancor liquida, i cristalli di piombo. Sottoponendo ad una nuova fusione la lega così ottenuta, e nuovamente lasciandola a lento raffreddamento, si osserva rinnovarsi la separazione di cristalli di piombo puro, tolti i quali si ha una lega più ricca in argento che non è quella su cui si eseguì questa seconda operazione: così si può, operando su grandi masse di piombo argentifero, giungere ad avere una lega ricchissima in argento, tuttochè essa fosse poverissima prima di questo trattamento. Su questo fatto si fonda uno dei metodi più seguìti al presente per separare il piombo dall'argento.

Le leghe di piombo e d'argento, fuse in contatto dell'aria, si coprono d'ossido di piombo, il quale, se la temperatura è sufficiente, si fonde in un liquido; se la massa metallica trovasi contenuta in un serbatoio formato di materie assorbenti, quali sono le ceneri lisciviate, le ceneri d'ossa ecc., l'ossido a misura che si forma e si strugge, viene ricevuto nel corpo poroso su cui si sta la lega; il piombo rimasto scoperto continua ad ossidarsi: così la cosa procede finchè tutto il piombo siasi mutato in ossido, ed assorbito: l'argento allora rimane siccome residuo. Se la lega contenesse insieme col piombo anche rame o ferro ecc., questi metalli si ossiderebbero durante la ossidazione del piombo, e verrebbero assorbiti insieme coll'ossido di piombo. Questi fatti si presentano nell'operazione della copellazione, di cui diremo a suo tempo.

§. **1157**. *Argento* e *Bismuto*. — Si ottiene facilmente l'unione di questi metalli; la lega riesce sempre fragile, di colore volgente al rossiccio pallido; ha struttura lamellare; è fusibile a non molto elevata temperatura; fusa in contatto dell'aria si ossida. Portata a fusione sopra un corpo assorbente, si comporta come una lega di piombo ed argento: una parte di questo viene ad assorbirsi insieme coll'ossido di bismuto fuso.

§. **1158**. *Argento* e *Rame*. — Le leghe di rame e d'argento sono volgarmente conosciute: esse servono alla confezione delle monete e delle medaglie d'argento, di monili, gioielli, ornamenti domestici, arredi da tavola ecc.

L'addizione del rame all'argento ha per fine l'ottenere una materia metallica che sia più dura, e per ciò meno soggetta a consumarsi per fregamento, ed a sformarsi, che non sarebbe l'argento puro, senza che la sua malleabilità venga scemata notevolmente. Le leghe di rame e d'argento sono pure più elastiche che l'argento puro.

Si uniscono i due metalli fondendoli insieme in un crogiuolo per lo più di grafite. Le leghe di questi due metalli sono sempre di densità minore della media che si dedurrebbe dal calcolo fondato sulla densità dell'argento e del rame e delle loro proporzioni relative.

Chiamasi titolo di una lega di rame e d'argento la frazione che rappresenta quanto si contiene d'argento in 1000 parti di lega. Così la lega delle monete nostre d'argento (1) è al titolo di $^{900}/_{1000}$, ossia

(1) Parliamo di quelle che si coniarono nel nostro paese, dopo che si adottò il sistema decimale nella monetazione.

contiene 900 d'argento e 100 di rame. Quella delle medaglie è al titolo di $^{950}/_{1000}$ ecc. Le argenterie per uso domestico possono avere due titoli: uno, che è il 1° *titolo*, è di $^{950}/_{1000}$; l'altro, detto 2° *titolo*, è di $^{800}/_{1000}$ (1).

Nella preparazione delle leghe d'argento e rame è cosa sommamente difficile il conseguire l'omogeneità perfetta. Queste leghe infatti hanno una grande tendenza a scindersi in due o più, di titolo differente, le quali durante il raffreddamento si separano della lega primitiva. Se si sottopongono all'analisi saggi diversi presi in parecchi punti di una verga d'argento e rame, si trova che in essi la proporzione dei due metalli varia considerevolmente. Una moneta da 5 franchi non è omogenea in tutta la sua massa. Le leghe che sono più disposte a questa mutazione (liquazione), sono quelle le quali si compongono di parti eguali d'argento e rame; vanno soggette a meno rilevanti variazioni di titolo quelle che sono più abbondanti d'argento.

Le ricerche accuratissime fatte su queste leghe dal signor Levol, hanno dimostrato esservi una lega d'argento e rame, la quale va esente da liquazione durante il raffreddamento, quella cioè che è al titolo di $^{718,93}/_{1000}$, la quale si compone approssimativamente di 3 eq. d'argento e 4 eq. di rame (Ag^3Cu^4).

Le leghe d'argento e rame hanno tutte una bianchezza che si allontana da quella dell'argento, e tanto più se ne allontana quanto più predomina il rame. Si può accrescere la bianchezza loro (*imbiancarle*) col scemare in sulla loro superficie la proporzione del rame, ossia accrescendo il titolo di quello strato sottile che ne fa la superficie. Una lastra d'argento e rame, scaldata all'aria, si copre di uno strato d'ossido di rame: se quindi si lava con acido nitrico allungato o con acido solforico, se ne toglierà l'ossido di rame, intatto rimanendo l'argento. La superficie della lastra riuscirà bianca, ma smorta, non brillante (*mate*); a renderle il suo primitivo splendore basterà fregarla col brunitoio. Per questo stesso scopo talvolta usasi far bollire la lega con una soluzione di bitartrato di potassa e sale marino, ovvero con acido solforico allungato con acqua; questi liquidi di-

(1) Nel fissare il titolo delle leghe d'argento e rame, si stabilirono limiti in più od in meno, nei quali consiste *la tolleranza*, ossia quell'eccedenza o mancanza d'argento che la legge comporta; così per le monete si fissò una tolleranza di $^{3}/_{1000}$ in più od in meno, per le argenterie di 1° e 2° titolo la tolleranza è di $^{5}/_{1000}$.

sciolgono alquanto rame, e lasciano intatto l'argento. Ai liquidi acidi si può sostituire l'ammoniaca, la quale, in presenza dell'aria, discioglie il rame.

Le leghe che contengono meno di $^{900}/_{1000}$ d'argento si alterano all'aria umida per ossidazione a cui soggiace il rame. In contatto dell'aria e di acidi vegetabili (aceto, sugo di limoni ecc.), o delle sostanze acidificabili (olii, grassi ecc.), esse si coprono d'ossido di rame, e di sali basici di rame. Cosiffatte leghe pertanto non dovrebbero adoperarsi nella fabbricazione degli arredi da tavola, delle posate ecc.

Una lega di rame ed argento, scaldata con solfo in proporzione insufficiente per la solforazione dei due metalli, si converte in solfuro di rame ed argento metallico. Il solfuro ritiene sempre alquanto argento.

§. **1159**. *Argento* ed *antimonio*. — Uniti insieme questi metalli danno una lega agra, la quale fusa in contatto coll'aria perde l'antimonio, che convertito in ossido si evapora.

Trovasi in natura l'argento unito all'antimonio nel minerale che prende il nome di *discrasia*, od *argento antimoniale*, od *antimoniuro d'argento:* è sostanza dotata di splendore metallico, di colore bianco argentino; s'incontra ora cristallizzata in prismi rettangolari, semplici o modificati; ora amorfa, compatta o granosa, talvolta fibrosa; la sua densità è =9,44. È agra, alquanto duttile, facile a fondersi al cannello, e fornisce globetti metallici, i quali dopo avere dati per qualche tempo vapori d'antimonio, lasciano per residuo globetti di argento (1). L'antimoniuro d'argento accompagna i filoni argentiferi, specialmente quelli d'arseniuro d'argento.

L'argento nativo è spesso associato a piccola quantità d'antimonio.

§. **1160**. *Argento* ed *arsenico*. — L'argento si unisce all'arsenico:

(1) Le analisi dell'antimoniuro d'argento danno in 100 parti

Argento	77,00
Antimonio	23,00
	100,00

Questi numeri esprimerebbero un composto di 1 eq. d'antimonio (806,5) e 2 eq. d'argento (2700) Ag^2Sb. Altre analisi si accorderebbero colla formola Ag^3Sb.

L'arseniuro si decompone a temperatura elevata, e perde arsenico, senza tuttavia mai ridursi ad argento puro.

Trovasi in natura l'arseniuro d'argento nel minerale che chiamasi *argento arsenicato* (*Arsensilber* dei Tedeschi). Specie rara, in cui oltre all'arsenico ed all'argento trovansi pure ferro ed antimonio.

§. **1161**. *Argento* e *mercurio*. — La natura ci presenta la combinazione del mercurio coll'argento nella specie mineralogica che chiamasi *amalgama*, o *mercurio argentifero* (*Mercure argental* dei Francesi, *Natürliches amalgam* dei Tedeschi). È sostanza dotata di aspetto metallico, di colore bianco-argentino; si trova ora cristallina (in ottaedri, in dodecaedri romboidali), ora amorfa; ha densità =14,12. Scaldata in un tubo fornisce mercurio, e lascia per residuo argento puro. Questo minerale accompagna soventi volte le vene di cinabro.

È facile unire il mercurio all'argento; se questo trovasi grandemente diviso, cioè in lamelle sottili od in polvere ottenuta per precipitazione, l'amalgamazione si ottiene anche a temperatura ordinaria.

La facilità colla quale il mercurio si unisce coll'argento, è la cagione del frequentissimo ed estesissimo impiego che si fa del mercurio affine di trarre partito delle materie argentifere (minerali argentiferi, ceneri degli argentieri ecc.). Nei procedimenti, che per tale effetto si seguono, la massa di mercurio che s'impiega è sempre assai maggiore di quella che si richiederebbe per amalgamare interamente l'argento: perciò si conseguisce un'amalgama liquida, da cui tuttavia si può con mezzo meccanico separare il mercurio eccedente: a tal fine l'amalgama si chiude in un sacchetto di pelle di camoscio conciata, e bagnata con acqua, ed in esso si comprime; il mercurio passa attraverso ai pori della pelle e con sè ritiene pochissimo argento; nella pelle di camoscio si rinviene una massa soda, che è di amalgama di mercurio con pochissimo mercurio libero. Questa lega poi si sottopone alla distillazione, con che se ne ricava il mercurio, e l'argento si trova come residuo nell'apparecchio distillatore (1).

(1) Questa separazione del mercurio dall'argento riesce compiuta, se pure l'amalgama si riscalda a temperatura conveniente: ciò nullameno frequentemente s'incontra in commercio argento ricavato da operazioni di amalgamazione, che contiene quantità sensibili di mercurio.

L'amalgama naturale d'argento, cristallizzata in ottaedri o dodecaedri, ha una composizione definita: essa risulta da

Argento	35,00
Mercurio	65,00
	100,00

Onde la sua formola $AgHg^2$.

Un'amalgama identica alla naturale si prepara nel modo seguente. Si fa una soluzione di parti 2 $^1/_2$ o 3 di nitrato d'argento in 25 o 30 parti d'acqua distillata: nella soluzione si pone alquanta amalgama fatta con 1 parte d'argento ed 8 parti di mercurio (1); dopo alcuni giorni si forma sull'amalgama immersa nella soluzione una vegetazione a modo d'albero (albero di Diana), che è di amalgama d'argento cristallizzata. L'argento è ridotto dal mercurio, ed a misura che è ripristinato, con esso si unisce chimicamente ed in proporzione definita.

Quest'amalgama ha, come quella che s'incontra in natura, una densità maggiore di quella che si dedurrebbe col calcolo dalle densità dei due metalli, e dalla loro reciproca proporzione.

Nell'argentatura del rame, dell'ottone, del bronzo, usasi un'amalgama d'argento, la quale si compone per lo più di 85 parti di mercurio e 15 d'argento. L'amalgama si applica sull'oggetto metallico, la cui superficie venne preventivamente avvivata, poi col mezzo del calore se ne discaccia il mercurio: l'argento rimane aderente alla superficie metallica, a cui quindi si dà lo splendore col brunitoio.

§. **1162.** *Argento, rame* e *piombo.* — Quando si fondono insieme rame, piombo ed argento, approssimativamente nelle proporzioni seguenti

1 parte d'argento
500 di piombo
150 di rame,

si ottiene una lega la quale presenta in grado eminente il fenomeno della liquazione. Se questa lega si scalda a moderata temperatura, se ne separa per fusione una lega ternaria, molto fusibile, nella quale

(1) All'amalgama si può sostituire il puro mercurio (5 o 6 parti).

trovansi 12 eq. di piombo, 1 eq. di rame e tutto l'argento; resta come residuo non fusibile una lega di 12 eq. di rame ed 1 eq. di piombo. Su questo principio si fonda un metodo che nei tempi andati frequentemente si seguiva per separare l'argento dal rame.

§. **1163**. *Argento, piombo e zinco.* — Quando si porta a fusione il piombo argentifero contenente da $^1/_{360}$ ad $^1/_{180}$ d'argento, e per una parte del detto piombo, 5 parti di zinco, si ottiene una lega la quale, abbandonata a se stessa, si divide in due strati; uno inferiore più denso che si compone pressochè esclusivamente di piombo, l'altro superiore che è di zinco quasi esente da piombo, e che ritiene con sè la quasi totalità dell'argento che si conteneva nel piombo argentifero. Lo zinco contenente argento si solidifica prima del piombo, e se ne può separare facilmente con mezzi meccanici. Fuso questo zinco con altro piombo argentifero può togliere con sè una nuova proporzione d'argento. Su questo fatto si fonda un procedimento metallurgico di separazione dell'argento dal piombo, che verrà descritto a suo tempo.

§. **1163** *bis. Argento, rame e zinco.* — Per saldare tra loro pezzi d'argento si adopera una lega più fusibile, la quale per lo più si compone di

Argento	666,67
Rame	233,33
Zinco	100,00
	1000,00

Questa lega per lo più non si fa direttamente; lo zinco lo s'impiega già unito al rame, quale si trova nell'ottone. Questo contiene in media 33 % di zinco. La proporzione del rame vuol essere accresciuta; perciò la lega si fa con

Argento	666,67
Ottone	300,00
Rame	33,33
	1000,00

Si fondono insieme l'argento ed il rame, poi vi si aggiunge l'ottone; si scalda alquanto la materia fusa, poi si cola in verghe.

Le leghe d'argento e rame povere, al titolo di $^{750}/_{1000}$, ben sovente non riescono uniformi, e presentano vani e caverne, e dopo il raffreddamento difficilmente si prestano al lavoro del martello. Si può prevenire questo inconveniente aggiungendo alla lega una quantità di zinco eguale ad $^{1}/_{125}$ dell'argento. La lega riesce in tal guisa più densa, e si presta ottimamente alla confezione degli oggetti di oreficeria.

§. **1164**. *Argento, niccolo* e *rame*. — Questi tre metalli si uniscono facilmente in lega per fusione. Giova ad ottenere un buon prodotto omogeneo fondere dapprima insieme il rame ed il niccolo, quindi aggiungere l'argento. È mestieri che la lega si faccia sotto un velo proteggitore di borato di soda e carbone in polvere.

Questa lega ternaria venne proposta in sostituzione di quella, che comunemente si destina alla confezione di arredi domestici, o da tavola, di basso titolo, composta cioè di 800 d'argento e 200 di rame (1). Le proporzioni per la lega di più basso titolo sono:

Argento	20,00	20,00
Niccolo	25,00	30,00
Rame	55,00	50,00
	100,00	100,00

Una lega di titolo più elevato si compone di

Argento	27,27
Niccolo	28,19
Rame	44,54
	100,00

Quest'ultima ha l'aspetto dell'argento, e può sostituirvisi in pressochè tutti i suoi usi. Perchè la lega riesca veramente pregevole è condizione essenziale che il rame ed il niccolo siano puri (2).

(1) Ruolz e Fontenay, V. *Technologiste XVI anné*. Dicembre.

(2) Il sig. G. Barruel ha esaminato una verga d'argento proveniente dall'America meridionale, che avea durezza simile a quella dell'argento a $^{750}/_{1000}$, e che al saggio diede $^{994}/_{1000}$ d'argento puro, perciò solo $^{6}/_{1000}$ di metalli stranieri. Questo

PLATINO. Pt=1232.

§. **1165**. — Le prime nozioni che si ebbero in Europa intorno al platino sono dovute al naturalista spagnuolo Antonio di Ulloa (1736), il quale osservò il minerale che lo fornisce nell'America meridionale. Gli Americani conoscevano da lungo tempo questo metallo, a cui, per l'analogia del colore, aveano dato il nome di *platino*, che equivale a *piccolo argento, o simile all'argento.* Essi tuttavia non ne facevano uso di sorta. L'inglese Wood (1741) portò in Europa pel primo il minerale di platino, da cui più tardi estrassero il platino puro i signori Thennant e Wollaston (1803).

Trovasi il platino nel minerale che lo fornisce unito a parecchi altri metalli, palladio, rodio, iridio, osmio, ferro, rame, e misto spesso all'oro, al diamante, allo spinello, al corindone ecc. Le regioni che lo forniscono sono l'America meridionale, l'isola di S. Domingo, i monti Urali nella Siberia.

Si presenta sempre il minerale di platino in grani, per lo più piccolissimi; si conservano tuttavia come rarità masse del medesimo minerale aventi il volume anche di un uovo di tacchino.

La separazione del platino ed il suo perfetto isolamento dai suoi compagni è operazione assai lunga, e sulla quale crederemmo inutile trattenerci tanto più che a darne esatta notizia converrebbe tener discorso degli altri metalli che accompagnano il platino e delle loro reazioni, il che non avrebbe che poco o nissun vantaggio pei nostri studiosi, ai quali non accadrà forse mai di dover lavorare il minerale di platino.

§. **1166**. — Il platino ridotto a purezza è di colore bianco alquanto

argento era malleabile e conteneva in 1000 parti

Argento	994,0
Ferro	3,5
Cobalto	2,0
Niccolo	0,5
	1000,0

Questa lega potè servire a far lame da coltello, ed una raspa (V. *Technologiste*, anno 1853, N° 162, pag. 294).

volgente al bigio (come l'acciaio): ha splendore metallico, minore tuttavia di quello dell'argento; è molle, assai malleabile, talchè si può ridurre a sottilissime lamelle, sia col laminatoio, sia col martello. È duttile, ma meno dell'oro e dell'argento. Quando è puro ha tenacità non minore di quella del ferro. Questo caso raramente si avvera nel platino del commercio, il quale perciò si mostra meno tenace. Un filo di platino del diametro di 2 millimetri ordinariamente si rompe da un peso di 125 chilog.

È il platino ottimo conduttore del calorico e dell'elettrico, inferiore tuttavia per quest'ultimo riguardo all'argento. La sua densità è =21,25, =21,5; fuso e solidificato per raffreddamento ha densità =21.

Il platino è infusibile al fuoco dei nostri forni; si fa liquido alla fiamma del cannello a gas idrogeno ed ossigeno, e quando soggiace ad una corrente elettrica mossa da una pila gagliarda. A calore rosso-bianco il platino si rammollisce, e si mostra dotato della proprietà di saldarsi, come fanno il ferro, il rame. Su questo fatto si fonda la fabbricazione degli strumenti di platino, dei quali tanto è frequente l'uso presso i chimici.

Il platino non si ossida all'aria nè a freddo, nè a caldo; non decompone l'acqua (1) a temperatura veruna.

L'acido nitrico non ha veruna azione sul platino puro, non così se questo metallo si trova in lega con l'argento, nel qual caso esso si ossida e si discioglie nell'acido nitrico.

Nessun'azione esercitano sul platino gli acidi solforico e cloridrico, anche colla bollizione.

Il dissolvente del platino è l'acqua regia, la quale lo converte in cloruro.

Il cloro libero ha azione lenta sul platino: non così quando trovasi allo stato nascente, nel qual caso esso si unisce con prontezza al metallo. Così basta che in contatto del platino metallico si trovino a reagire l'acido cloridrico ed il biossido di manganese, perchè il platino si trovi intaccato dal cloro.

(1) Portato ad elevatissima temperatura il platino decompone l'acqua, ma non si ossida, come farebbero il ferro, lo zinco ecc. Intorno al platino incandescente si sviluppano l'idrogeno e l'ossigeno nella ragione di 2 volumi del primo ed 1 volume del secondo.

Intacca fortemente il platino la potassa caustica, specialmente sotto l'azione del calore, e ciò perchè l'ossido di platino può comportarsi come acido colla potassa. Meno fortemente aggredisce il platino la soda caustica. Più prontamente si altera questo metallo quando si scalda insieme con un misto di potassa e nitrato di potassa; questo ultimo cede l'ossigeno necessario all'ossidazione del platino. Scaldato fortemente in contatto con gli ossidi di piombo, di bismuto, di rame ecc., nei quali il metallo sta unito all'ossigeno con affinità non molto gagliarda, il platino spesso opera la riduzione dei metalli summenzionati, e si altera profondamente unendosi in lega con essi.

Prontamente intaccano il platino l'arsenico ed il fosforo, e formano con esso composti fusibili. Un crogiuolo che s'impieghi a calcinare un misto di fosfati terrosi e carbonio (ad esempio il carbone residuo dalla decomposizione di materie organiche fosforate), si trova prontamente guasto, e talvolta si trafora per fusione del fosfuro di platino.

Il solfo si unisce facilmente al platino ridotto a massa spugnosa (spugna di platino); meno facilmente col platino in lamine.

Il silicio si combina pure facilmente col platino. Se questo metallo si scalda fortemente in contatto d'un miscuglio di carbone e silice, si converte in siliciuro. È questa la ragione per cui i crogiuoli di platino prontamente si guastano allorchè si scaldano in contatto con carboni accesi. Ad evitare tale inconveniente è mestieri inchiuderli entro un crogiuolo di terra.

Il platino si unisce altresì con molta facilità col carbone e si cangia in carburo. Quando si scalda un crogiuolo di platino sopra la fiamma di una lampada a spirito di vino, se la fiamma non è alimentata da una corrente d'aria bastevole per una compiuta combustione, osservasi il crogiuolo coprirsi di uno strato nero, che all'apparenza si direbbe carbonio puro, ma che esaminato analiticamente contiene platino allo stato di carburo. Cotesta carburazione debb'essere evitata, se pur vogliansi conservare illesi i crogiuoli di platino che si adoprano nelle analisi.

§. **1167.** — Il platino può ottenersi in masse leggere e sommamente porose (spugna di platino; *mousse de platine* dei Francesi). Perciò si decompone col mezzo del calore il composto che chiamasi *cloroplatinato d'ammoniaca*, del quale ci occuperemo tra poco. Il platino in questo stato è di colore bigio-cinereo, è privo di splendore metallico, ed è sommamente leggero; esso possiede in tale condi-

zione di divisione la proprietà di condensare nei suoi pori i corpi gasosi, e determinarne la combinazione. Se sul platino spugnoso si dirige un getto di gas idrogeno, lo si vedrà farsi incandescente a tal segno, che il gas idrogeno si accenderà. Il fenomeno prende la sua spiegazione da ciò, che al primo trovarsi il platino in contatto contemporaneo coll'aria e coll'idrogeno che sovra esso si spinge, condensando entro i suoi pori i due gas ossigeno ed idrogeno, ne determina la combinazione; la quale è la cagione di sviluppo grande di calore, che si manifesta dall'incandescenza del metallo; questa è poi capace di cagionare l'accensione dell'idrogeno. Di simili combinazioni di corpi che si determinano dal platino come corpo condensatore dei gas se ne conoscono molti: così il platino spugnoso, scaldato moderatamente, spinge a combinarsi l'acido solforoso e l'ossigeno, onde emerge l'acido solforico anidro; così il biossido d'azoto ed il gas ammoniaco condotti sopra platino spugnoso scaldato a +150° o +200°, reagiscono generando acido nitrico; così il biossido d'azoto e l'idrogeno in eguali condizioni generano ammoniaca.

Combinazioni e reazioni analoghe alle accennate possono prodursi dal platino in fili o lamelle sottili, col soccorso di temperatura conveniente (+200° incirca). Se sopra la fiamma d'una lampada a spirito si colloca una spirale di platino, e tosto con un soffio rapido si spegne la fiamma, badando a che non si raffreddi la spirale, questa si conserverà ancora per lungo tempo incandescente, tanto che rimarrà circondata da vapori d'alcool emananti dallo stoppino, i quali continueranno ad ossidarsi in contatto dell'aria, senza infiammarsi, ma con produzione di calore bastevole perchè il platino si conservi a roventezza. Lo stesso fenomeno, e più facilmente, si osserva se all'alcool puro si sostituisce un misto d'alcool e di etere.

Il platino spugnoso compresso tra corpi duri e fregato col brunitoio prende splendore metallico: scaldato a calore rosso-vivo e sottoposto al martellamento, si rassoda per agglutinamento delle sue molecole, e si converte in platino fucinato, che può quindi lavorarsi al laminatoio, alla trafila ecc.

In alcune reazioni il platino riducendosi dai suoi composti si precipita sotto forma di polvere nera, priva affatto di splendore metallico, la quale prende il nome di *platino nero*, o *nero di platino*. Così av-

viene quando versata eccedenza di potassa in soluzione di protocloruro di platino, perchè il precipitato che tosto si genera venga ridisciolto, si fa reagire la soluzione con alcool, col concorso di moderato calore, e fino a che sia cessata l'effervescenza che accompagna la reazione. Si ottiene pure platino nero da una soluzione di solfato di platino, scaldando questa ed aggiungendovi alcool.

La polvere nera così precipitata, e che è pretto platino metallico, ha come il platino spugnoso la proprietà di condensare nei suoi pori i corpi gasosi, e determinare in presenza dell'aria l'accensione dell' idrogeno, e l'ossidazione di altri corpi. Esso condensa in sè un volume di gas idrogeno eguale a 745 volte il suo proprio volume.

Se sul platino nero, ed in presenza dell'aria, si versa alcool a gocce, questo si ossida tosto e si cangia in acido acetico per ossidazione a cui soggiace. Il platino si rende incandescente durante questa reazione. Se si bagna nero di platino con acido formico, in contatto dell'aria, tosto l'acido si ossida, e si converte in vapore acquoso ed acido carbonico.

§. **1168**. — Il platino è uno dei metalli che prestano maggiori servigi al chimico: malleabile e duttile quale esso è, facilmente si configura in lamine, in fili di grande tenuità (1); se ne fanno crogiuoli, cassole, piccoli cucchiai, pinzette ad uso dei mineralogi, beccucci pei cannelli dei saldatori, stortine, e piccoli recipienti condensatori. Le grandi officine nelle quali si fabbrica l'acido solforico sono provvedute ordinariamente di un allambicco di platino in cui si concentra l'acido estratto dalle camere, e si porta alla densità che vi richiedono i consumatori (gr. 66 dell'areometro) (v. §. 226). Si muniscono di cerchielli di platino i foconi delle armi da fuoco. Gli usi del platino riposano tutti sull'infusibilità di questo metallo, e sulla poca sua alterabilità in contatto di molti reagenti, ai quali non resisterebbero

(1) Wollaston insegnò a preparare fili di platino di così piccol diametro che non eccede $\frac{1}{1200}$ di millimetro. Per tal fine si fissa nell'asse di uno stampo cilindrico di terra refrattaria un filo di platino, poi si riempie lo stampo con argento fuso; si ha così una verghetta cilindrica con la parte centrale di platino, circondata da una tonaca ad astucchio d'argento. Si lavora questa verghetta alla trafila: il filo che così si ottiene, già sottilissimo, si tratta con acido nitrico, il quale discioglie l'argento, lasciando intatto il platino che così attenuato conserva la forma di un filo non interrotto.

altri corpi metallici. In molti casi potrebbe adoperarsi in sua vece l'oro, al cui uso osta sempre il suo gran prezzo, e talvolta la sua fusibilità.

In Russia si coniarono monete di platino le quali ebbero corso legale in quell'impero.

Si propose il platino per la confezione di oggetti d'ornamento domestico, di monili ecc., ma il caro prezzo di questo metallo e la sua troppa densità, sono ostacolo al suo impiego per tali usi, ai quali esso d'altronde si presta assai men bene che l'argento, che giustamente si pregia per la sua bianchezza più nitida, e per la miglior pulitura di cui è capace.

Platino ed Ossigeno.

§. **1169.** — Due ossidi di platino sono ben conosciuti: il protossido la cui formola è PtO, ed il biossido che ha la formola PtO^2.

Protossido di platino. PtO=1332.

§. **1170.** — Si conseguisce il protossido di platino quando ad una soluzione del protocloruro di questo metallo si aggiunge soluzione di potassa caustica. Una parte del protossido si precipita; un altra si discioglie nella potassa impiegata. La soluzione alcalina resta perciò tinta in bruno.

Il precipitato è idrato di protossido di platino.

Quest'ossido è sommamente instabile; il calore lo decompone discacciandone ossigeno e riducendone il platino. Gli acidi nitrico, solforico, acetico, lo disciolgono lentamente, e danno soluzioni di tinta bruna. L'acido cloridrico lo sdoppia in platino metallico che resta isolato, ed in biossido col quale reagendo genera bicloruro di platino. La potassa e la soda caustica lo disciolgono facilmente.

Quest'ossido si compone di 1 eq. di platino ed 1 eq. d'ossigeno: in 100 parti esso contiene

Platino	92,49
Ossigeno	7,51
	100,00

BIOSSIDO DI PLATINO. PtO^2=1432.

§. **1171.** — Il biossido di platino si ottiene decomponendo col mezzo dell'acido acetico il platinato di potassa.

Quando ad una soluzione di bicloruro di platino si aggiunge soluzione di potassa caustica, si ottiene un precipitato, il quale si ridiscioglie in eccedenza di potassa col soccorso del calore (*platinato di potassa*) : se alla soluzione ottenuta in tal modo si aggiunge acido acetico che saturi la potassa, si precipita il biossido di platino.

Così preparato il biossido di platino è in combinazione con acqua, la quale se ne può discacciare per moderato riscaldamento. Esso è una polvere gialla , che facilmente si combina cogli alcali (potassa, soda ecc.), e forma sali cristallizzabili (platinati). Privato di acqua esso è una polvere nera. Scaldato a temperatura elevata, si decompone compiutamente, e si riduce a platino metallico, con isvolgimento di ossigeno.

Si compone il biossido di platino di 1 eq. di metallo e 2 eq. di ossigeno, ed in 100 parti contiene

Platino	86,03
Ossigeno	13,97
	100,00

La facilità colla quale la potassa discioglie il biossido di platino combinandovisi come ad un acido, dà la ragione dell'alterazione a cui soggiacciono gli strumenti di questo metallo, quando si scaldano in contatto colla base summenzionata. Il platino calcinato insieme a potassa caustica, o ad un misto di potassa e nitro, si ossida e si converte in biossido, talvolta in un misto di biossido e protossido.

Platino e Carbonio.

§. **1172.** — Ricordiamo ciò che già abbiam detto della facilità colla quale il platino si unisce al carbonio. Una cassola di platino scaldata sopra la fiamma di una lampada a spirito, a cui manchi la quantità d'aria che si richiede per una combustione compiuta, si copre di una patina nera, la quale ha l'aspetto del nero di fumo, ma contiene una proporzione sensibile di platino unita al carbonio. Alcuni sali di platino contenenti acidi organici, decomponendosi per l'azione del calore in vasi chiusi, forniscono per residuo un carburo di platino a proporzioni definite, la cui formola sembra essere PtC^2 (1).

Platino e Solfo.

§. **1173.** — Si conoscono due solfuri di platino: il primo, detto *protosolfuro* (PtS), che corrisponde al protossido; il secondo, il *bisolfuro* (PtS^2), corrispondente al biossido.

§. **1174.** — Il protosolfuro di platino si prepara scaldando insieme 2 parti di solfo ed 1 parte di platino; ovvero facendo reagire l'acido solfidrico con una soluzione di protocloruro di platino.

È una polvere nera insolubile nell'acqua.

§. **1175.** — Si prepara il bisolfuro di platino con far reagire l'acido solfidrico con una soluzione di bicloruro di platino.

Si conseguisce pure il medesimo prodotto sciogliendo 1 parte di bicloruro di platino entro 4 parti d'alcool, ed aggiungendovi 1 parte di solfuro di carbonio. Il miscuglio si rappiglia in una massa nera, la quale lavata con alcool, quindi con acqua bollente, si essica nel vuoto.

Il bisolfuro di platino è una polvere nera. Si compone di 1 eq. di

(1) I crogiuoli di platino scaldati fortemente in mezzo ai carboni di un fornello si alterano prontamente. Quest'alterazione in parte forse è dovuta all'azione del carbonio, ma in parte maggiore dipende dalla formazione di siliciuro di platino. In presenza di questo metallo la silice si riduce facilmente dal carbonio.

platino, e 2 eq, di solfo (PtS^2); il calore ne discaccia facilmente la metà del solfo, cangiandolo in protosolfuro. A temperatura molto elevata si decompone in totalità perdendo tutto il solfo.

In contatto dell'aria facilmente si altera il bisolfuro di platino; una parte del suo solfo si cangia in acido solforico. Per l'azione dell'acido nitrico a caldo esso si cangia in solfato di biossido di platino.

Il bisolfuro di platino si discioglie sensibilmente nei solfuri alcalini, e negli alcali caustici, generando solfuri doppi, o solfosali. Quindi se ad una soluzione di bicloruro di platino si aggiunge una eccedente quantità di un monosolfuro alcalino, il precipitato di bisolfuro, che si forma dalle prime porzioni di reagente, si ridiscioglie.

Platino e Cloro.

§. **1176**. — Il platino forma due cloruri corrispondenti nella loro composizione ai due ossidi sopraddescritti; essi sono il protocloruro $PtCl$, ed il bicloruro $PtCl^2$.

Protocloruro di Platino. $PtCl=1675$.

§. **1177**. — Si ottiene protocloruro di platino disciogliendo questo metallo nell'acqua regia, evaporando a secco il liquido, e sottoponendo il sale residuo ad una calcinazione a temperatura di $+200°$. Il platino disciolto nell'acqua regia è allo stato di bicloruro; la calcinazione ne discaccia la metà del cloro, convertendolo in protocloruro. Se si eccedesse la temperatura suindicata la decomposizione del bicloruro si farebbe compiuta, ed il residuo sarebbe platino metallico.

§. **1178**. — È il protocloruro di platino un corpo solido, di colore bruno-verde, inalterabile all'aria, insolubile nell'acqua, negli acidi nitrico e solforico, solubile nell'acido cloridrico, il quale lo muta parzialmente in bicloruro. Esso si discioglie facilmente in una soluzione di bicloruro di platino, e facilmente si unisce coi cloruri di

potassio, di sodio, e col cloridrato d'ammoniaca, coi quali forma cloruri doppi, solubili, capaci di cristallizzazione.

Il protocloruro di platino si altera per l'esposizione alla luce, e prende una tinta nera. Il calore lo decompone in platino e cloro: gli alcali caustici ne tolgono il cloro, e ne precipitano protossido di platino.

Questo sale, la cui formola PtCl, esprime la combinazione di 1 eq. di platino con 1 eq. di cloro, e si compone in 100 parti da

Platino	73,55
Cloro	26,45
	100,00

Bicloruro di platino. $PtCl^2$=2118.

§. **1179**. — Il platino metallico si discioglie assai facilmente, soprattutto col soccorso del calore, nell'acqua regia, composta di 2 parti d'acido cloridrico e di 1 parte d'acido nitrico. Si ottiene un liquido di colore giallo-scuro se concentrato, e che coll'aggiunta d'acqua si tinge in giallo-chiaro. Coll'evaporazione se ne ricava il bicloruro di platino, il quale vuole essere scaldato alquanto perchè se ne discacci l'eccesso d'acido cloridrico, coll'avvertenza tuttavia di evitare un troppo forte calore che lo convertirebbe in protocloruro (§. 1177).

§. **1180**.—È il bicloruro di platino una massa di colore rosso-bruno, di sapore astringente; è solubile nell'acqua più a caldo che a freddo; la sua soluzione ha reazione acida, e coll'evaporazione fornisce il sale sotto forma di massa bruna deliquescente; è solubile nell'alcool. Se al bicloruro di platino si aggiunge acido cloridrico, si ottiene un composto che facilmente cristallizza, cioè il *cloridrato di cloruro di platino*: un'evaporazione prolungata ne discaccia l'acido cloridrico, e ripristina il bicloruro.

L'acido solforico aggiunto alla soluzione di bicloruro di platino, precipita questo sale allo stato anidro, sotto forma di una polvere gialla.

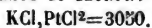
Il mercurio aggiunto alla soluzione di bicloruro di platino ne precipita tosto, anche a freddo, il platino ridotto.

Il bicloruro di platino è facilmente ridotto a protocloruro pel contatto con corpi ossidabili: così se si mesce bicloruro di platino con alcool ed una essenza, per esempio quella di lavanda, si ha tosto una reazione, accompagnata da sviluppamento di prodotti diversi dell'ossidazione dell'alcool e dell'essenza. La reazione può farsi vivissima, ed in tal caso è accompagnata da sprigionamento di calore. Il bicloruro di platino opera in questo caso come corpo ossidante.

Si compone il bicloruro di platino di

Platino	58,17
Cloro	41,83
	100,00

Il bicloruro di platino ha grande tendenza a combinarsi coi cloruri alcalini, e forma con essi sali diversi, nei quali esso fa le parti di componente elettro-negativo, e che perciò chiamansi *cloroplatinati*, dei quali alcuni ricevono applicazioni, sia nella preparazione del platino, sia nella platinatura dei metalli.

Cloroplatinato di cloruro di potassio.
$KCl,PtCl^2=3050$.

§. **1181.** — Ad una soluzione acquosa di bicloruro di platino si aggiunga soluzione di cloruro di potassio: si otterrà tosto un precipitato di colore giallo-chiaro di cloroplatinato di cloruro di potassio.

È un corpo polveroso, quasi insolubile nell'acqua fredda (1 parte in 144 parti di questo liquido), sensibilmente solubile nell'acqua bollente, dalla quale si separa per raffreddamento in cristalli di forma ottaedrica; compiutamente insolubile nell'alcool assoluto, e pochissimo nell'alcool debole (l'alcool a gr. 97,5 dell'areometro centesimale non ne scioglie a caldo che $^1/_{12083}$ del suo peso). Le soluzioni di questo sale sono neutre alle carte reagenti.

Questo sale si compone in 100 parti da

Cloruro di potassio	30,56
Bicloruro di platino	69,44
	100,00

ossia da

Potassio	16,03
Platino	40,40
Cloro	43,57
	100,00

onde la sua formola $KCl,PtCl^2$.

La quasi perfetta insolubilità di questo sale nell'acqua fredda e nell'alcool, dà la ragione del perchè il bicloruro di platino serva come reagente, sia per riconoscere la presenza della potassa, sia per precipitar questa in totalità dalle soluzioni saline, e determinarne la quantità; ed il cloruro di potassio serva a precipitare il platino dalle sue dissoluzioni, e determinarne la quantità.

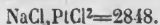
100 di cloroplatinato di cloruro di potassio rappresentano 16,03 di potassio, ossia 19,31 di potassa.

Questo sale calcinato fortemente si decompone, perde 2 eq. di cloro, e si riduce ad un misto di 1 eq. di platino, ed 1 eq. di cloruro di potassio $KCl,PtCl^2 = KCl + Pt + Cl^2$. Se colla lisciviazione del residuo così ottenuto se ne esporta il cloruro di potassio, si conseguisce platino puro.

Il cloroplatinato di cloruro di potassio, fuso con addizione di un cloruro alcalino, fornisce platino ridotto in piccoli cristalli.

Il cloroplatinato di cloruro di potassio si discioglie in un'eccedenza di potassa e genera platinato di potassa. La soluzione di questo sale, decomposta col mezzo dell'alcool a caldo, fornisce il *nero di platino* (v. §. 1167).

Cloroplatinato di cloruro di sodio.

$NaCl,PtCl^2 = 2848$.

§. **1182**. — Si faccia mescolanza di una soluzione acquosa di bicloruro di platino, e di soluzione egualmente acquosa di cloruro di

sodio : il miscuglio si evapori lentamente; si otterranno cristalli di cloroplatinato di cloruro di sodio, di forma prismatica, e di bel colore giallo. Per 3 parti di bicloruro di platino si richiede 1 parte di cloruro di sodio.

Il sale che in tal modo si ottiene si compone di 1 eq. di cloruro di sodio, ed 1 eq. di bicloruro di platino: cristallizzando prende in combinazione 6 eq. d'acqua. La formola dei cristalli è pertanto

$$NaCl,PtCl^2+6HO.$$

Essi si compongono in 100 parti di

Cloruro di sodio	20,72
Bicloruro di platino	60,12
Acqua	19,16
	100,00

La soluzione di questo sale serve di reagente per riconoscere la potassa o l'ammoniaca, e per tale uso si sostituisce alla soluzione di puro bicloruro di platino. Usasi questa medesima soluzione per platinare i metalli per immersione, siccome si vedrà a suo tempo.

CLOROPLATINATO D'AMMONIACA. $AzH^4Cl,PtCl^2=2786$.

§. **1183**. — Si produce questo composto quando si aggiunge una soluzione di bicloruro di platino ad una soluzione di cloridrato di ammoniaca, e si precipita come una polvere di color giallo-pallido, pochissimo solubile nell'acqua fredda, sensibilmente solubile nell'acqua bollente, da cui separandosi per raffreddamento cristallizza in ottaedri. Questo sale è quasi affatto insolubile nell'alcoole a gr. 77,5 dell'areometro centesimale, di cui si esigono 26535 parti per scioglierne 1 parte: è più solubile nell'alcool contenente 45 $^0/_0$ d'acqua.

Si compone questo corpo in 100 parti da

Bicloruro di platino	76,02
Cloridrato d'ammoniaca . . .	23,98
	100,00

ovvero da

Platino	44,22
Ammoniaca (AzH^3)	7,62
Idrogeno	0,46
Cloro	47,70
	100,00

Questo sale si decompone quando sente l'azione di temperatura alquanto elevata: esso perde il cloridrato d'ammoniaca, ed il cloro che sta in combinazione col platino, per guisa che se ne ricava come residuo il platino puro compiutamente isolato.

Il platino così preparato si mostra come una massa leggera, spugnosa (platino spugnoso), priva di splendore metallico, capace di addensarsi sotto la percussione del martello: scaldato a rosso e fortemente battuto si consolida in una massa omogenea, capace di laminarsi e conformarsi in fili.

Dalle cose dette si comprende come col mezzo del bicloruro di platino si possa riconoscere la presenza dell'ammoniaca nelle ricerche analitiche, e si possa tutta precipitare questa base allo stato di corpo insolubile, di cui perciò torna cosa facile il determinare con esattezza il peso, dal quale per via di calcolo semplicissimo si deduce il peso dell'ammoniaca che esso contiene.

§. **1184.** — Dicemmo già della proprietà che ha il platino spugnoso d'accendere il gas idrogeno che sovr'esso si conduce in forma di getto. Egli è per questa sua proprietà che esso si adopera nella costruzione degli accendi-lumi a gas idrogeno, o lampade di *Doebereiner* (§. 51). Alcune osservazioni tornano qui opportune. Affinchè il platino spugnoso che in queste lampade è destinato a produrre l'accensione dell' idrogeno faccia il suo ufficio, è necessario che esso non tocchi corpi metallici di massa alquanto ragguardevole, i quali, raffreddandolo, osterebbero alla sua piena incandescenza; ordinariamente si usa fissarlo sopra la punta di un sottil filo di platino.

A vece del platino spugnoso si può adoperare la cenere ottenuta bruciando carta sugante (carta da filtro sottile) imbevuta per tre volte con soluzione di cloroplatinato d'ammoniaca, ed asciugata dopo ciascuna immersione. La cenere metallica in tal guisa ottenuta, conserva la forma della carta, ed è eminentemente atta a determinare l'accen-

sione dell'idrogeno. Essa conserva la sua efficacia anco a bassa tem peratura (−20°).

Si osserva sovente che il platino spugnoso delle lampade a gas idrogeno perde dopo qualche tempo la sua efficacia, e per guisa, che, o non più si fa incandescente, o non perviene a tal grado di roventezza da accendere il gas idrogeno. Le cagioni principali di questo fenomeno sono: 1° l'essersi lasciato il platino per lungo tempo scoperto; esso si copre in tal caso di polvere e di materie organiche sommamente divise, le quali ne ostruiscono i pori, e bruciate sul platino vi lasciano le loro ceneri; 2° spesso, se troppo forte è lo sprigionamento del gas idrogeno, con esso vanno a cader sul platino goccioline di soluzione di solfato di zinco. L'azione dell'idrogeno determina la riduzione dello zinco nella massa del platino, il quale così si unisce in lega, incapace di produrre l'accensione dell'idrogeno.

Nuoce all'efficacia del platino spugnoso l'uso di un acido solforico che contenesse acido solforoso; un tale acido fornirebbe un gas idrogeno misto con acido solfidrico, il quale in breve tempo rende inerte il platino.

Per ridonare al platino spugnoso la sua efficacia, conviene porlo in una cassula con acido solforico concentrato, e scaldar questo fino a che comincino a svolgersi vapori bianchi: allora si decanta l'acido, e si lava il platino con acqua calda per 5 o 6 volte per esportarne ogni traccia d'acido.

La cenere platinica ottenuta colla combustione della carta preparata col cloroplatinato d'ammoniaca, si conserva per lungo tempo in contatto dell'aria senza alterarsi: quando essa si mostra alquanto affievolita, si riconduce alla sua prima efficacia scaldandola con acido nitrico, quindi calcinandola moderatamente.

L'ammoniaca rende pure inerte la spugna di platino. In tal caso la sola calcinazione basta a ridonarle le sue proprietà.

Il platino in polvere ottenuto dal cloroplatinato d'ammoniaca si adopera con vantaggio nel turare i fori e le fessure che talvolta si fanno nei crogiuoli di platino. Per ciò si applica sul foro o sulla fessura una vernice fatta con platino in polvere misto ad olio di trementina (1) e si lascia seccare all'aria: quest'applicazione si ripete più

(1) Si ottiene platino in polvere impalpabile fondendo insieme in un crogiuolo 2 parti di cloruro di sodio ben polverizzato, ed 1 parte di cloroplatinato d'ammo

volte, finchè siasi ottenuto uno strato alquanto alto di platino: si scalda allora il punto coperto dalla vernice alla fiamma del gas idrogeno alimentata dal gas ossigeno: la polvere di platino si agglutina per tal modo, e si salda, e chiude il foro o la fessura: non rimane allora che appianare la parte del crogiuolo così lavorata, il che si fa col martellamento.

Platino e Cianogeno.

§. 1185. — Si conoscono parecchi cianuri di platino, dei quali tuttavia sarebbe inopportuno il tener discorso; ci giova tuttavia il far conoscere pochi particolari intorno al cianuro doppio di platino e di potassio.

Se si fa bollire una soluzione di cianuro di potassio, o di ferrocianuro di potassio, con bicloruro, od anche con protocloruro di platino, si ottiene una soluzione, la quale coll'evaporazione fornisce cristalli, gialli se osservati a luce rifratta, azzurri a luce riflessa, i quali sono una combinazione di cianuro di platino con cianuro di potassio. La formola loro è $KCy+PtCy+3HO$.

Questo sale, o per dir meglio una soluzione di questo sale, ottenuta estemporaneamente mescendo bicloruro o protocloruro di platino a soluzione di cianuro di potassio, è acconcia a servire di bagno metallifero per la platinatura per immersione, o per la platinatura galvanica.

Platino e Fosforo.

§. 1186. — Il fosforo si combina facilmente col platino sotto la influenza del calore. Sembra che la combinazione possa farsi in proporzioni variabili assai, e diverse, secondo la temperatura a cui si sottopongono i due corpi da combinarsi.

niaca, finchè questo sia interamente decomposto. La massa raffreddata si liscivia per esportarne il cloruro di sodio.

Il fosfuro di platino, qualunque sia la sua composizione, è sempre fusibile a temperatura non molto elevata, e fragile. Dal che si comprende come facilmente si alterino gli strumenti di platino quando vengono a reagire a caldo con sostanze dalle quali facilmente si separa fosforo libero. Nel preparare l'acido fosforico vetroso (v. §. 317) basta un tenue polviscolo di carbone che per inavvertenza venga a mescersi coll'acido fosforico che si scalda, perchè il crogiuolo di platino ne risenta un guasto notevole.

COMBINAZIONI DEGLI OSSIDI DI PLATINO COGLI ACIDI OSSIGENATI.

§. **1187**. — Il protossido di platino si può combinare direttamente coll'acido solforico; ne risulta il solfato di protossido di platino PtO,SO^3.

L'ossido di platino vuol essere preparato di recente dalla sua combinazione colla potassa caustica, mediante un acido. Può pure prepararsi questo sale facendo digerire protocloruro di platino con acido solforico.

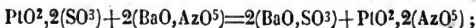
Il protossido di platino può combinarsi coll'acido nitrico, ne risulta un nitrato PtO,AzO^5, che può ottenersi coll'evaporazione della soluzione, sotto forma di una massa sciropposa; la presenza di una leggera eccedenza d'acido nitrico, fa sì che questo sale si converta a poco a poco in nitrato di biossido di platino.

§. **1188**. — Il biossido di platino si combina esso pure coll'acido solforico e col nitrico.

Il solfato di biossido di platino $PtO^2,2(SO^3)$ si può conseguire facilmente trattando bicloruro di platino con acido solforico, e scaldando il miscuglio fino a secchezza; si svolge acido cloridrico; resta il composto di biossido di platino e d'acido solforico, che è una massa quasi nera, solubile nell'acqua, colla quale essa dà un liquido di colore bruno.

Si combina direttamente l'acido nitrico col biossido di platino, e genera il nitrato di questa base: si può egualmente ottenere nitrato di biossido di platino decomponendo una soluzione di solfato di bios-

sido di platino con nitrato di barita

$$PtO^2,2(SO^3)+2(BaO,AzO^5)=2(BaO,SO^3)+PtO^2,2(AzO^5);$$

coll'evaporazione la soluzione di questo sale fornisce una massa sciropposa.

Si forma nitrato di platino quando si discioglie nell'acido nitrico una lega di platino e d'argento. Egualmente si genera nitrato di biossido di platino quando si tratta con acido nitrico l'amalgama di platino.

Leghe del platino.

§. **1189.** — Il platino ha molta proclività a combinarsi in lega con altri metalli; in ciò esso spiega un'energia d'affinità talvolta rimarchevolissima, la quale si svela per l'elevazione spontanea di temperatura che accompagna la sua combinazione, e che giunge spesso al calore rosso-bianco.

§. **1190.** *Platino e potassio.* — Si uniscono questi due metalli col soccorso del calore. La lega, trattata con acqua, fornisce idrogeno; il platino si ricupera sotto forma di pagliuole nere (1). Il sodio esso pure si unisce per virtù del calore col platino, il quale diventa per tal guisa fragilissimo.

§. **1191.** *Platino e zinco.* — Le leghe di platino e zinco sono di colore grigio-azzurro, fusibili a non molto elevata temperatura, e fragili per modo da potersi polverizzare. Siffatte leghe, portate a temperatura elevata in contatto dell'aria, perdono zinco che si brucia; si ottiene come residuo il platino, contenente tuttavia alquanto zinco, che non se ne può scacciare compiutamente.

§. **1192.** *Platino e ferro.* — Si uniscono questi due metalli insieme fondendosi quando si sottopongono alla fiamma del cannello a gas idrogeno ed ossigeno. Si conseguisce in tal maniera una lega dura, ma insieme sensibilmente malleabile.

Si uniscono facilmente ed in proporzioni variabili l'acciaio ed il platino. Se la proporzione del platino non eccede il 3 °/₀ della lega,

(1) Secondo Davy queste pagliuole sono composte di platino ed idrogeno.

questa si appropria ancora alla fabbricazione degli strumenti da taglio (rasoi, temperini ecc.), i quali hanno la proprietà di resistere assai bene all'ossidazione. La miglior composizione di una lega destinata a tale uso sarebbe 98,5 d'acciaio, e 1,5 di platino.

Il platino si salda facilmente con l'acciaio.

§. **1193**. *Platino e stagno.* — Le leghe diverse che si possono ottenere con questi due metalli, sono fragili. Il platino scema sempre la malleabilità dello stagno.

§. **1194**. *Platino e piombo.* — Il piombo ha grande tendenza ad unirsi col platino. Se si accartocciano insieme lamelle sottili di platino con lamelle di piombo, e si scalda a calore rosso uno degli estremi delle lamelle insieme riunite per tal maniera, si ottiene combinazione dei due metalli nel punto riscaldato, dal quale partendo si propaga l'incandescenza a tutta la massa dei due metalli, che contraggono combinazione. Se in un crogiuolo di platino si lascia cadere una gocciolina di piombo, tosto il crogiuolo trovasi traforato. È perciò imprudenza lo scaldare entro crogiuoli di platino materie qualunque, dalle quali possa separarsi piombo ridotto.

Una lega di parti eguali di piombo e platino, è fragile, ha struttura granosa, e facilmente si ossida all'aria. Una lega di 3 parti di piombo ed 1 parte di platino, è facile a fondersi, ma anch'essa fragile.

§. **1195**. *Platino e bismuto.* — Le leghe di questi due metalli si ottengono facilmente; esse sono tanto più fusibili quanto maggiore è la proporzione del bismuto. Queste leghe si distinguono per una grande proclività alla liquazione. Scaldate gradatamente esse si risolvono in una parte fusibilissima che è di bismuto quasi puro, ed in una parte pochissimo fusibile, che è di platino unito a piccola proporzione di bismuto. A temperatura elevata in contatto dell'aria queste leghe soffrono ossidazione del bismuto; se la fusione si fa sopra un corpo assorbente, come uno strato di ceneri d'ossa, l'ossido di bismuto viene assorbito a misura che si genera: rimane come residuo il platino, non tuttavia interamente esente da bismuto.

§. **1196**. *Platino e rame.* — Al calore rosso-bianco si uniscono il platino ed il rame in una lega, la quale è varia nel colore e nelle proprietà, secondo la proporzione dei suoi componenti.

Il rame unito ad $^1/_{25}$ fino ad $^1/_6$ del suo peso di platino, prende un colore più o meno lontano dal suo proprio, e mostra una tinta rosso-pallida o rosea; il rame così modificato dal platino, è malleabile,

riceve una bella pulitura, e si mostra meno ossidabile del rame puro. Parti eguali di platino e rame danno una lega che nel colore ha grande somiglianza coll'oro, ed è malleabile (1).

§. **1197.** *Platino ed arsenico.* — Il platino scaldato insieme ad arsenico, vi si combina con fenomeni di combustione.

Egualmente si ottiene la lega di questi due metalli, scaldando in un crogiuolo un miscuglio di platino, arseniato di potassa e carbone. L'acido arsenioso riducendosi fornisce l'arsenico, il quale si unisce al platino; la potassa si cangia in carbonato.

L'arseniuro di platino è una lega bianco-bigia, fragile, più fusibile assai che il platino. Scaldato in contatto coll'aria soffre ossidazione dell'arsenico, il quale si disperde allo stato d'acido arsenioso. Si ottiene come residuo il platino allo stato di spugna, non mai tuttavia esente d'arsenico (2).

(1) Secondo Cooper una lega di rame 16, platino 7, zinco 1, ha la stessa tinta che l'oro di basso titolo, contenente cioè oro 2 parti, rame 1 parte, ossia, come si vedrà in appresso, al titolo di $\frac{633}{1000}$. Per ottenere questa lega si comincia dal fondere insieme il rame ed il platino in un crogiuolo, e sotto uno strato di polvere di carbone e borace come fondente: quindi si toglie il crogiuolo dal fuoco e vi si aggiunge lo zinco, rimestando il miscuglio: questa lega è malleabile e duttile, purchè non contenga ferro; basta $\frac{1}{2000}$ di questo metallo per toglierne quasi interamente la malleabilità. Essa non si altera all'aria; l'acido nitrico non l'intacca che col soccorso del calore.

Recentemente il sig. Bolzani propose per gioielli una lega imitante l'oro, composta di platino 3 parti, rame 13 parti: variando le proporzioni dei due metalli, si otterrebbero diversi colori. Un'altra lega proposta dallo stesso Bolzani, ed imitante l'oro, sarebbe composta di platino parti 2, argento parti 1, ottone parti 2, niccolo parti 1, e rame parti 5. Usasi in Inghilterra una lega chiamata ***Mock-gold*** (*oro falso*). Essa si compone di platino parti 7, rame 16, zinco 1.

(2) Preparavasi altra volta il platino per mezzo del suo arseniuro. Ad ottenere questo si fondeva il minerale di platino con acido arsenioso, potassa e carbone: si conseguiva un bottone metallico che era quasi interamente composto d'arseniuro di platino: questo si rifondeva più volte di seguito con acido arsenioso e carbonato di potassa, finchè se ne fossero eliminati i metalli compagni del platino. L'arseniuro di platino si scaldava a rosso per più ore in un forno a muffola, quindi s'immergeva nell'olio, poi si arroventava nuovamente, e si trattava a caldo con acido nitrico, quindi con acqua; finalmente portato a rosso-bianco si lavorava al martello. Questo modo di lavorare il platino, che fu proposto e messo in pratica

§. **1198**. *Platino e mercurio.* — Il platino lavorato al martello od alla trafila non è intaccato dal mercurio. In un vaso di platino (un crogiuolo, una cassola) si può conservare mercurio, si può pure portare questo metallo alla bollizione, senza tema che avvenga amalgamazione. Non così del platino spugnoso, il quale si unisce prontamente al mercurio, sotto l'influenza di moderato calore; l'unione dei due metalli è accompagnata da spontanea elevazione di temperatura. Una parte di platino e 15 parti di mercurio, danno un'amalgama vischiosa alla temperatura ordinaria, la quale col tempo s'indurisce. Se da quest'amalgama si scaccia a calore prossimo al rosso l'eccedente mercurio, si ottiene come residuo una massa rigonfiata, porosa, fragile, facile a polverizzarsi: un più forte riscaldamento ne discaccia ancora molto mercurio. L'amalgama che resta, può privarsi interamente di mercurio colla bollizione nell'acido nitrico, quindi con forte arroventamento, continuato per lungo tempo (1). L'amalgama di platino trattata con acido nitrico fornisce un liquido che contiene insieme al nitrato di mercurio anche nitrato di biossido di platino.

§. **1199**. *Platino ed argento.* — Le leghe di questi due metalli si ottengono per fusione. L'argento unendosi al platino si fa duro, meno malleabile che l'argento puro, e prende un colore che si allontana dalla sua bianchezza naturale. A produrre cotesti effetti basta che la lega contenga 7 °/₀ di platino.

Le leghe di platino e d'argento, trattate con acido nitrico forniscono una dissoluzione contenente una ragguardevole proporzione e talvolta la totalità del platino. Trattate con acido solforico esse cedono l'argento: il platino si ricupera, siccome insolubile nell'acido solforico.

Le leghe di platino e d'argento si sdoppiano facilmente per liquazione, e somministrano una lega più fusibile, che è ricca d'argento, ed un'altra meno fusibile, che è più ricca di platino. Una lega di platino o d'argento, è talvolta impiegata dai chirurghi-dentisti per le armature delle dentiere artificiali.

da Jeanetty di Parigi, non forniva mai platino puro: il metallo così preparato era sempre duro, agro, facile a guastarsi per ripetuto arroventamento. Ora il metodo di Jeanetty è generalmente abbandonato.

(1) L'amalgama di platino si può preparare facilmente trattando una lega di 1 parte di sodio e 100 di mercurio con una soluzione concentrata di bicloruro di platino, che non contenga acido cloridrico eccedente. Il sodio riduce il platino, il quale separandosi in forma di polvere tenuissima, si unisce al mercurio.

Oro. Au=1228.

§. **1200.** — Fu l'oro conosciuto ai popoli più antichi, e già dai medesimi lavorato in diverse guise, del qual fatto ci dà ragione la frequenza colla quale questo metallo s'incontra allo stato nativo. Duttile, malleabile, fusibile a non molto elevata temperatura, potè venir foggiato in varii modi dai primi artefici, poco periti per certo nel trattamento delle materie metalliche; il suo bel colore giallo, il suo splendore metallico, e la sua inalterabilità, il resero tosto pregiato e ricercato, siccome atto alla confezione di monete e medaglie, dei monili destinati ad ornamenti donneschi, degli idoli ecc.

Tuttochè assai frequente s'incontri l'oro, raro è tuttavia trovarlo in gran copia accumulato in depositi o filoni. L'oro frequentemente si rinviene nativo, cristallizzato talvolta in cubi od in ottaedri; per lo più in masse informi, ora filamentose, ora in noduli o rami, ora in lamelle od in fogliuzze ecc.; talvolta in grani sferoidali, o compianati, od in masse ad angoli smozzati le quali chiamansi *pepiti*.

Le rocce, nelle quali esso si trova disperso, sono d'indole svariata assai: esso accompagna il quarzo, i calcari, i solfuri di ferro, di zinco, i minerali di rame, d'argento, di piombo, d'antimonio, d'arsenico ecc. In molti terreni di alluvione trovansi sabbie, le quali, sottoposte alle lavature, forniscono pagliuzze d'oro: tali sono le sabbie del Reno, quelle della valle dell'Orco in Piemonte ecc.

Come l'oro ricavasi dai minerali diversi che lo forniscono, e come si affini, cioè si sceveri dai metalli che con esso si trovano spesso uniti, il vedremo a suo tempo.

§. **1201.** — L'oro puro ha i seguenti caratteri. È di color giallo, dotato di vivo splendore metallico; ridotto a lamelle sottilissime esso si mostra trasparente, e colora in verde i raggi di luce che lo attraversano. È insipido ed inodoro; ha densità =19,258: col martellamento si fa più denso (19,36—19,48), ed insieme più duro, elastico ed alquanto fragile, ma ripiglia la sua malleabilità quando si ricuoce. La sua malleabilità è rimarchevole, perciocchè esso si presta alla fabbricazione di lamelle, o foglie, le quali non hanno che $^{9}/_{100000}$ di millimetro di spessezza. La sua duttilità è pure grandissima, talchè esso si può conformare in fili sottilissimi (1).

(1) Gr. 0,050 d'oro possono dare un filo della lunghezza di 162 metri incirca.

L'oro è meno tenace che il ferro, il rame, il platino e l'argento.

L'oro diventa liquido ad una temperatura che si calcola eguale a +1250° (1), ed in tale stato esso si circonda di luce verde. Tuttochè fisso alle temperature dei nostri forni, tuttavia si volatilizza sotto la fiamma del cannello a gas idrogeno ed ossigeno, e quando, essendo ridotto a grandissima sottigliezza, lo si fa attraversare da una potente scintilla elettrica (2). L'oro fuso, abbandonato a lento raffreddamento, solidificandosi cristallizza, e prende la forma cubica od ottaedrica. Nel fondersi esso si dilata grandemente; perciò esso non si presta bene a lavori di gitto.

L'oro divide col platino, col rame, coll'argento la proprietà di potersi saldare a se stesso per semplice compressione: così la polvere d'oro che si ottiene precipitando questo metallo dalle sue soluzioni coi sali di ferro, lavata e quindi fortemente compressa, si converte in una massa coerente, duttile e malleabile.

L'oro sommamente diviso quale si ottiene per precipitazione, ha, come il platino spugnoso, la proprietà di accendere il gas idrogeno; a tal fine è mestieri che la sua temperatura si elevi a +50°. Il metallo, di cui discorriamo, è inalterabile all'aria secca od umida, e resiste al contatto dell'acqua a qualunque temperatura, conservando inalterato il suo splendore. Gli acidi solforico, cloridrico, nitrico, anche concentrati, non lo intaccano menomamente, neppure col concorso del calore. L'acqua regia per l'incontro lo aggredisce fortemente, e lo discioglie: così lo discioglie l'acido cloridrico contenente cloro libero: l'acqua di cloro lo discioglie essa pure, purchè lo trovi grandemente diviso; così una foglia d'oro del battiloro si dilegua in un istante quando s'immerge nell'acqua clorata: lo disciolgono pure i miscugli dai quali si svolgono bromo e cloro liberi, quali sono quelli degli acidi bromidrico e nitrico, cromico e cloridrico.

L'oro è nel novero dei metalli che più facilmente si riducono. I corpi ossidabili posti a reagire colle soluzioni dei suoi sali lo precipitano allo stato metallico. Così si riduce l'oro quando ad una soluzione del suo percloruro si aggiunge soluzione di protocloruro di

(1) Secondo alcuni a +1100°.

(2) Trovasi oro sublimato nei cammini dei forni, nei quali si affinano o si lavorano per via secca materie aurifere: in correnti di gas, o di vapori di metalli, o d'ossidi metallici, l'oro si mostra sensibilmente volatile.

ferro, o solfosolfato di protossido di ferro, od acido arsenioso nell' acido cloridrico, o protocloruro d'antimonio, od acido ossalico ecc. Il fosforo introdotto in una dissoluzione d'oro ne precipita il metallo, e si discioglie. È inoltre l'oro precipitato dal maggior numero dei metalli (ferro, rame, zincó, stagno ecc.), specialmente sotto l'influenza d'una corrente elettrica.

Resiste l'oro all'azione degli alcali sia per via umida che per via secca; tuttavia in contatto dell'aria l'oro calcinato insieme con potassa o soda, si ossida e si converte in parte in aurato dell'alcali.

§. **1202.** — L'oro ha molte applicazioni, nelle quali tuttavia raramente s'impiega allo stato di purezza, per lo più in lega col rame, talvolta coll'argento, o col rame e coll'argento ad un tempo. Leghe d'oro si adoprano a coniare monete e medaglie, ed a fabbricare ornamenti e monili, ai quali accrescono il pregio le diverse apparenze e le varie gradazioni di colore, delle quali l'oro è capace quando si varia la composizione delle sue leghe ed il genere del lávoro.

L'oro si applica facilmente su molti altri metalli, quali sono il rame, l'argento, il bronzo ecc. Coll'indoratura non solo si dà l'apparenza dell'oro ai metalli meno pregiati, ma questi inoltre si proteggono dall'ossidazione: così s'indorano le punte dei parafulmini, gli aghi da cucire, le penne d'acciaio ecc.

L'oro si applica meccanicamente sul legno, sulla carta, sulle stoffe, e vi si fa aderire con procedimenti diversi. Le porcellane, i vetri, i grès ecc., si adornano pure con disegni ed ornati coperti d'un legger strato d'oro ecc.

L'oro è tra i metalli utili quello che ha prezzo più elevato, e tuttavia i suoi usi sono svariatissimi, ed insieme oltre ogni dire frequenti; del che è ragione la sua somma divisibilità, per lá quale riesce possibile il coprire la superficie d'un oggetto di non piccol volume con una patina d'oro, la quale per la sua tenuità riesce a piccolissimo costo: il qual fine mirabilmente si conseguisce coi metodi d'indoratura galvanica, e per immersione, dei quali diremo a suo tempo.

Oro ed Ossigeno.

§. **1203**. — È l'oro incapace di combinarsi direttamente con l'ossigeno. I suoi composti ossigenati non si ottengono che per vie indirette. Si conoscono due ossidi dell'oro: il protossido, la cui formola è Au^2O, ed il perossido, che dicesi da alcuni *acido aurico*, e prende la formola Au^2O^3 (1).

Protossido d'oro. Au^2O=2556.

§. **1204**. — È il protossido d'oro una polvere bruna o di colore violaceo scuro, insolubile nell'acqua, insolubile negli acidi ossigenati i più gagliardi. La luce non lo altera; si può seccare a +100° senza decomporsi; a +250° si risolve in oro metallico ed ossigeno. È solubile negli alcali caustici che si adoprano ad isolarlo. Reagendo coll'acido cloridrico si decompone, risolvendosi in oro metallico, e generando contemporaneamente percloruro d'oro. Cogli acidi iodidrico e bromidrico esso forma protoioduro e protobromuro d'oro.

Si prepara quest'ossido decomponendo protocloruro d'oro con soluzione debole di potassa caustica: un eccesso di reagente lo ridiscioglie; si ottiene in tal caso una soluzione gialla, da cui si può precipitare il protossido allo stato di gelatina, saturandola con precauzione col mezzo dell'acido nitrico.

Il nitrato di protossido di mercurio aggiunto a soluzione di percloruro d'oro ne precipita protossido. Si richiede legger eccedenza nel percloruro, e la reazione vuol essere determinata colla bollizione del miscuglio.

Si compone quest'ossido in 100 parti di

(1) Taluno ammette un ossido d'oro avente la formola Au^2O^2. Quanto all'ossidarsi direttamente l'oro, fu chi credette essere ossido di questo metallo quella patina violacea, di cui si coprono i corpi sui quali si fonde e si volatilizza l'oro col dardo del cannello a gas idrogeno ed ossigeno. Pare tuttavia più probabile che la patina suddetta non sia che uno strato sottilissimo d'oro metallico.

Oro	96,09
Ossigeno	3,91
	100,00

Secondo la quale composizione si dovrebbe inferire che l'equivalente dell'oro sia =2456, quantità di questo metallo che sta in quest'ossido combinata con 100 d'ossigeno. Considerazioni teoriche, delle quali non crediamo necessario far qui esposizione, hanno consigliato i chimici a dividere per 2 il numero suddetto, e ritenere l'equivalente dell'oro =1228. La formola pertanto di quest'ossido è Au^2O.

Sesquiossido d'oro od Acido aurico.
Au^2O^3=2756.

§. **1205.** — Se ad una soluzione di sesquicloruro d'oro si aggiunge magnesia caustica, ed il miscuglio si sottopone a blando calore, tosto si ottiene un precipitato, che insieme alla magnesia adoperata in eccedenza contiene una combinazione di sesquiossido d'oro e di magnesia (aurato di magnesia). Il precipitato, raccolto e lavato, si decompone con acido nitrico, il quale discioglie la magnesia sia libera che combinata: il residuo insolubile nell'acido è il sesquiossido d'oro.

Si può ancora preparare il sesquiossido d'oro saturando esattamente con carbonato di soda una soluzione di sesquicloruro d'oro, e mantenendo il miscuglio alla bollizione per qualche tempo. La più gran parte del sesquiossido d'oro si separa sotto forma di precipitato di colore bruno-scuro; una parte di esso resta in soluzione combinata colla soda: al liquido si aggiunge nuovo carbonato di soda, quindi acido solforico che lo saturi esattamente; allora lo si porta alla bollizione: il sesquiossido d'oro si precipita in polvere di colore giallo-chiaro.

Secondo le ricerche di Fremy si può ottenere il sesquiossido d'oro facendo mescolanza di soluzione di sesquicloruro d'oro e soluzione di potassa caustica, portando il liquido alla bollizione, e tenendovelo finchè il suo colore, che in principio è bruno-scuro, si cangi in colore giallo-chiaro. È mestieri che la potassa si trovi in eccedenza: la de-

colorazione è accompagnata dalla precipitazione di alquanto oro metallico sommamente diviso. La soluzione così preparata contiene puro aurato di potassa e cloruro di potassio: vi si aggiunge un legger eccesso d'acido solforico, che precipita l'oro in sesquiossido (Au^2O^3), il quale si raccoglie su di un filtro e si lava. Il sesquiossido d'oro così preparato contiene ancora una tenue proporzione di potassa, la quale si può togliere disciogliendo il sesquiossido entro acido nitrico concentrato, quindi aggiungendo acqua alla dissoluzione nitrica: il sesquiossido si precipita, e si lava fino a purezza.

Il sesquiossido d'oro si compone in 100 parti di

Oro	89,12
Ossigeno	10,88
	100,00

dalla quale composizione si deduce la sua formola Au^2O^3.

§. **1206**. — Il sesquiossido d'oro possiede le proprietà di un acido metallico; insolubile nel maggior numero degli acidi ossigenati, si discioglie nell'acido nitrico concentrato, ma l'acqua ne lo precipita. Per l'incontro esso si combina facilmente colle basi energiche formando composti salini, onde il suo nome di *acido aurico*.

Il sesquiossido d'oro si discioglie facilmente negli acidi cloridrico e bromidrico, e genera sesquicloruro e sesquibromuro d'oro. L'acido iodidrico reagendo col sesquiossido d'oro si decompone con isvolgimento d'iodio, e con precipitazione d'oro metallico.

Aurato di potassa. KO,Au^2O^3=3345.

§. **1207**.—Si prepara questo sale disciogliendo sesquiossido d'oro entro soluzione di potassa caustica pura ed in leggera eccedenza. Il liquido si evapora dapprima a fuoco nudo, quindi nel vuoto: esso depone cristalli aghiformi aggruppati in masse mammillari, di debole colore giallo: questi, lavati rapidamente con poca acqua, si ridisciolgono e si fanno cristallizzare una seconda volta, poi si asciugano su d'un corpo poroso e nel vuoto.

L'aurato di potassa è solubile nell'acqua cui tinge in giallo: ha

reazione alcalina: i corpi organici lo decompongono e ne precipitano oro ridotto: scaldato moderatamente si decompone con decrepitazione, fornisce idrogeno, acqua, e dà per residuo un miscuglio d'oro e di potassa.

Si compone l'aurato di potassa cristallizzato di

Acido aurico	68,56
Potassa	14,65
Acqua	16,79
	100,00

Onde la sua composizione è quella di un idrato, contenente 6 eq. di acqua (KO,Au^2O^3+6HO).

La soluzione d'aurato di potassa può adoperarsi siccome liquido aurifero nell'indoratura galvanica.

Oro fulminante.

§. 1208. — Sotto il nome d'*oro fulminante* si conoscono due diversi composti.

Il primo, si genera quando si fa reagire l'acido aurico con ammoniaca. È una polvere di colore bigio, la quale detuona per la percussione, pel fregamento, e sotto l'influenza del calore. Talvolta lo scoppio di questo corpo avviene spontaneo. È perciò un composto pericoloso a maneggiarsi. Questo corpo sembra risultare dalla combinazione di 2 eq. d'ammoniaca con 1 eq. d'acido aurico, ed 1 eq. d'acqua

$$2(AzH^3),Au^2O^3+HO.$$

L'altro preparato aurifero, che si appella esso pure *oro fulminante*, si prepara facendo digerire una soluzione di sesquicloruro d'oro con ammoniaca in eccedenza: dalla reazione di queste sostanze si genera tosto un precipitato giallo, il quale si lava con acqua calda finchè il liquido di lavatura non contenga più tracce di cloro; quindi lo si essica a bagno maria.

Questo corpo ha l'aspetto di una polvere terrosa, di colore giallo-scuro: è inodoro ed insipido; scaldato a $+200°$ detuona fortemente.

Può maneggiarsi senza pericolo purchè si tenga umido e non si freghi con corpi duri.

Questo corpo ritiensi generalmente come un ammoniuro d'ossido d'oro, ma esso contiene sempre una tuttochè tenue e variabile proporzione di cloro.

Trattato con un misto di potassa ed ammoniaca esso si converte nell'oro fulminante che abbiamo descritto precedentemente.

Insolubile nell'acqua, esso ha la proprietà di disciogliersi prontamente nelle soluzioni dei cianuri di potassio, di sodio, di calcio, di bario, di magnesio, e del cianidrato d'ammoniaca : ne nascono liquidi i quali si prestano molto acconciamente all'indoratura galvanica.

Porpora di Cassius.

§. **1209**. — Quando ad una soluzione di sesquicloruro d'oro si aggiunge una soluzione di bicloruro di stagno, misto a protocloruro di questo stesso metallo, si conseguisce un precipitato che dal suo colore rosso, e dal nome del suo scopritore, venne detto *porpora di Cassius* (1).

Il procedimento che meglio conviene per preparare questo composto è il seguente.

Si discioglie 1 parte di stagno nell'acido cloridrico puro : d'altra parte si disciolgono 2 parti di stagno nell'acqua regia, composta di 3 parti d'acido nitrico ed 1 parte d'acido cloridrico. Si hanno così due liquidi : il primo di protocloruro di stagno, il secondo di bicloruro. Si disciolgono quindi 7 parti d'oro puro entro acqua regia, formata da 1 parte d'acido nitrico e 6 parti d'acido cloridrico : alla dissoluzione d'oro così ottenuta si mesce acqua, poi vi si unisce la soluzione di bicloruro di stagno, e tosto vi s'infonde a gocce a gocce la soluzione di protocloruro di stagno, finchè il precipitato apparisca di bel colore purpureo. Nuoce alla riuscita dell'operazione l'eccedere tanto nel protocloruro di stagno, quanto nel bicloruro : nel primo caso il prodotto riesce tinto in bruno ; nel secondo in violaceo.

La porpora di Cassius si ottiene di composizione costante col seguente procedimento suggerito da Pelletier.

(1) Cassius fu chimico a Leyda, e scoprì questo composto d'oro nel 1683.

Si disciolgono 20 gr. d'oro in 100 gr. d'acqua regia fatta con 20 parti d'acido nitrico ed 80 parti d'acido cloridrico del commercio; la dissoluzione si evapora a bagno maria fino a siccità; il residuo si discioglie nell'acqua; la soluzione filtrata si affievolisce con 7 od 8 decilitri d'acqua, poi vi si aggiunge stagno in granaglia: tosto vi si produce un intorbidamento, quindi un precipitato porporino. Secondo il citato autore il prodotto così ottenuto si compone di

Biossido di stagno (SnO^2) . .	32,746
Protossido di stagno (SnO) . .	14,618
Protossido d'oro (Au^2O). . .	44,772
Acqua	7,864
	100,00

Frick consigliò di procedere nel modo seguente. Si pone un peso determinato di stagno nell'acqua regia assai debole, e vi si lascia reagire a freddo, finchè il liquido cominci a mostrarsi opalino: a questo punto si decanta il liquido e si pesa lo stagno residuo. Alla dissoluzione di stagno si aggiunge molt'acqua, quindi una soluzione di sesquicloruro d'oro di composizione conosciuta, in quantità tale che nel miscuglio l'oro stia allo stagno come 36 : 10. Al miscuglio si aggiunge (agitandolo continuamente) acido solforico allungato.

Nella preparazione della porpora di Cassius col mezzo delle dissoluzioni di stagno e del sesquicloruro d'oro, è mestieri che il sale di stagno non sia nè puro protocloruro, nè puro bicloruro. Il primo fornisce un precipitato di colore bruno, o verde, od azzurro: il secondo non precipita di per se solo il sesquicloruro d'oro. Le proporzioni che paiono più convenienti sono 1 parte di protocloruro di stagno cristallizzato, 2 parti di bicloruro di stagno esso pure cristallizzato, ed 1 parte di sesquicloruro d'oro cristallizzato. Con queste proporzioni si conseguisce un precipitato elegantemente colorato in rosso porporino. Secondo Fuchs può adoperarsi nella preparazione della porpora di Cassius il cloruro che si ottiene disciogliendo il sesquiossido di stagno nell'acido cloridrico (v. §. 845).

La porpora di Cassius eccitò molte questioni presso i chimici, dissenzienti intorno alla sua composizione. Alcuni reputarono trovarvisi l'oro allo stato metallico; altri allo stato d'ossido, di composizione particolare (Au^2O^2). Recenti ricerche dei signori Figuier e Barral

portano ad ammettere essere questo corpo composto di stannato di protossido d'oro in combinazione con stannato di protossido di stagno (sesquiossido di stagno), e d'acqua chimicamente combinata: la sua formola pertanto sarebbe

$$(Au^2O,SnO^2)+(SnO,SnO^2)+4HO\,;$$

dalla quale formola si dedurrebbe la seguente composizione centesimale:

Acido stannico	32,74
Protossido di stagno	14,62
Protossido d'oro	44,75
Acqua.	7,89
	100,00

Dall'ispezione della formola sopra citata si comprende il perchè alla soluzione di sesquicloruro d'oro sia mestieri aggiungere soluzione di protocloruro di stagno insieme a quella di bicloruro. È infatti necessario che l'oro venga condotto a grado inferiore di clorurazione, cioè a protocloruro Au^2Cl corrispondente al protossido (1).

La porpora di Cassius quando è umida è solubile nell'ammoniaca: la soluzione è fortemente colorata in rosso di porpora, esposta alla luce solare si decompone e depone oro ridotto; resta nel liquido acido stannico disciolto nell'ammoniaca. È insolubile nella potassa e nella soda caustica, si fonde col vetro e lo colora in rosso di rubino. Precipitato di recente si discioglie compiutamente nell'acqua regia; calcinato, quindi trattato con acqua regia, fornisce una soluzione di sesquicloruro d'oro, ed ossido di stagno per residuo. La calcinazione scaccia dalla porpora di Cassius alquanta acqua; non ne scaccia ossigeno, e non ne altera il colore.

La porpora di Cassius è uno dei colori più preziosi coi quali si

(1) Si ottiene pure porpora di Cassius fondendo insieme in un crogiuolo 1 parte d'oro, $^1/_2$ parte di stagno e 4 o 5 parti d'argento: si tratta questa lega ternaria con acido nitrico; l'argento si discioglie: l'oro e lo stagno si precipitano ossidati in combinazione. Questo preparato serve specialmente per la pittura sopra la porcellana. Col variare le proporzioni di stagno si ottengono varie gradazioni di colore.

tingono i vetri in rosso-porporino di gradazioni diverse. Mista con un sale d'argento essa produce tinte di carmino o d'incarnato. Nella pittura sulla porcellana serve la porpora di Cassius ad ottenere i colori sovraccennati; si applica in polvere unita ad un fondente. Mista con ossido di cobalto genera tinte violacee ecc.

Oro e Solfo.

§. **1210.** — L'oro non si unisce direttamente col solfo, e non si altera punto in contatto coll'acido solfidrico.

Quando si conduce acido solfidrico a reagire entro soluzione bollente di sesquicloruro d'oro, si ottiene un precipitato, che fu tenuto quale protosolfuro (Au^2S) corrispondente al protossido, ma che si riconobbe costituito da oro metallico ridotto. L'acido solfidrico genera in questa reazione acido solforico.

L'acido solfidrico condotto a reagire con soluzione fredda e debole di sesquicloruro d'oro, vi cagiona un precipitato nero che fu considerato come composto di 2 eq. d'oro e 3 eq. di solfo (Au^2S^3). Le analisi istituite da Levol hanno dimostrato che la sua composizione debbe esprimersi dalla formola Au^2S^2. Esso è adunque un solfuro intermedio a quelli dei quali si era per lungo tempo ammessa la esistenza.

Questo solfuro si genera pure allorquando si fa reagire una soluzione di solfidrato d'ammoniaca, o di un monosolfuro alcalino sopra soluzione di sesquicloruro d'oro. Il precipitato nero che si ottiene in questa maniera è solubile in un'eccedenza di solfuro alcalino. Può infatti il solfuro d'oro (Au^2S^2) combinarsi coi monosolfuri solubili formando sali doppi, nei quali esso si comporta come acido. I composti così generati chiamansi *solfoaurati*. Il solfoaurato di solfuro di sodio può ottenersi cristallizzato in prismi incolori, i quali hanno composizione corrispondente alla formola NaS,Au^2S^2+8HO.

Oro e Cloro.

§. **1211**. — Due sono i composti che l'oro fa combinandosi col cloro: il protocloruro Au^2Cl ed il sesquicloruro o percloruro Au^2Cl^3.

Percloruro d'oro. $Au^2Cl^3=3785$.

§. **1212**. — Si ottiene percloruro d'oro disciogliendo l'oro puro entro l'acqua regia: il liquido che in tal maniera si ottiene si evapora a blando calore finchè ne sia discacciato l'eccedente acido. Il percloruro d'oro così preparato è una massa di colore bruno, assai solubile nell'acqua, e nell'alcool, e deliquescente: è difficil cosa l'ottenerlo cristallizzato; la sua soluzione acquosa è di colore giallo-scuro.

Si compone il percloruro d'oro di 2 eq. d'oro e 3 eq. di cloro: in 100 parti esso contiene

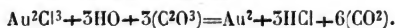
Oro	64,89
Cloro	35,11
	100,00

La soluzione di percloruro d'oro si decompone sotto l'influenza della luce in cloro libero e protocloruro d'oro.

Il calore decompone il percloruro d'oro, e lo converte dapprima in protocloruro e cloro, poi in cloro ed oro metallico.

Sciogliesi il percloruro d'oro nell'etere solforico; la soluzione si decompone spontaneamente e fornisce oro metallico.

Se ad una soluzione di percloruro d'oro si aggiunge soluzione di acido ossalico, si ottiene immediatamente un precipitato d'oro ridotto: la reazione è accompagnata da sviluppamento d'acido carbonico, siccome si scorge dall'equazione

$$Au^2Cl^3+3HO+3(C^2O^3)=Au^2+3HCl+6(CO^2).$$

Per una reazione eguale il percloruro d'oro è ridotto dagli ossalati solubili.

Nelle soluzioni di percloruro d'oro operano la riduzione del me-

tallo molti corpi vuoi semplici vuoi composti. In tal guisa reagiscono l'idrogeno, l'ossido di carbonio, il biossido d'azoto; un pezzo di carbone immerso nella soluzione di percloruro d'oro si copre d'oro metallico. Il fosforo opera nella stessa guisa la riduzione dell'oro, il quale si precipita sovr'esso in modo da prendere una ragguardevole coesione, e potersi quindi lavorare al martello. I chimici possono trarre partito di questa proprietà del fosforo per prepararsi crogiuoli, o cassole, o tubi d'oro. Per tal fine essi debbono procurarsi un modello dello strumento che essi intendono di fabbricarsi, quindi immergerlo entro la soluzione di percloruro d'oro, e tenervelo finchè il metallo precipitato vi abbia fatta una crosta bastevolmente alta e soda; da questa poi si separa il fosforo con blando riscaldamento entro l'acqua.

Gli acidi ossigenati capaci di passare a gradi superiori d'ossigenazione, quali sono gli acidi solforoso, e fosforoso, ed i loro composti colle basi (solfiti, fosfiti) riducono pure l'oro dal percloruro. Eguale effetto producono i sali a base di protossido di mercurio, di protossido di ferro, i quali si cangiano in sali a base di biossido di mercurio o di sesquiossido di ferro.

La soluzione di percloruro d'oro fornisce oro metallico ridotto in pagliuole brillanti quando si fa bollire con soluzione d'acido arsenioso, o con protocloruro d'antimonio ecc.

Il maggior numero delle sostanze organiche operano esse pure la riduzione dell'oro dal percloruro, così le resine, gli olii essenziali, le materie azotate ecc. La soluzione di percloruro d'oro macchia in nero-violaceo le mani di chi se ne imbratta.

Si combina il percloruro d'oro con l'acido cloridrico: ne risulta un composto (*cloridrato di cloruro d'oro*) molto solubile nell'acqua, che cristallizza in prismi allungati di colore giallo-dorato, da cui il calore può discacciare l'acido cloridrico, non lasciando per residuo che il percloruro d'oro, decomponibile a sua volta per conveniente riscaldamento.

Si discioglie il percloruro d'oro nella soluzione di potassa o soda caustica; si formano cloruro di potassio ed aurato di potassa: l'addizione dell'acido acetico che satura la potassa, ne separa l'acido aurico (sesquiossido d'oro). Egual reazione esercitano sul percloruro d'oro i carbonati di potassa e di soda ed i loro bicarbonati.

L'ammoniaca aggiunta a soluzione di percloruro d'oro ne precipita oro fulminante (v. §. 1208).

L'acido solfidrico aggiunto a freddo alla soluzione di percloruro d'oro ne precipita solfuro d'oro, solubile nei solfuri alcalini (§. 1210).

Il percloruro d'oro si combina coi cloruri di potassio, sodio, calcio, bario ecc., ne nascono cloruri doppi solubili, capaci di cristallizzare, nei quali il percloruro d'oro fa le parti di componente elettro-negativo o di cloracido.

PROTOCLORURO D'ORO. $Au^2Cl=2899$.

§. 1213. — Quando si sottopone il percloruro d'oro secco ad una temperatura di $+200^\circ$ incirca, si sprigiona cloro dal sale, il quale si converte in protocloruro.

È un corpo insolubile nell'acqua, e che in contatto di questa si mostra instabile, e si risolve in percloruro d'oro ed oro metallico: che si decompone in egual maniera sotto l'influenza della luce.

Il protocloruro d'oro può combinarsi coi cloruri alcalini e formare cloruri doppi (1).

ORO E CIANOGENO.

§. 1214. — Come col cloro, l'oro forma col cianogeno due composti: il protocianuro (Au^2Cy), ed il percianuro (Au^2Cy^3).

PROTOCIANURO D'ORO. $Au^2Cy=2781$.

§. 1215. — Si genera il protocianuro d'oro quando si discioglie a caldo, in una soluzione di cianuro di potassio, l'oro fulminante ottenuto precipitando percloruro d'oro con ammoniaca. Abbandonando la soluzione al raffreddamento, se ne ottengono cristalli prismatici la cui composizione si esprime dalla formola KCy,Au^2Cy, costituiti per

(1) L'oro si combina pure col bromo e col iodio. Col primo, forma il perbromuro (Au^2Br^3); col secondo, forma un protoioduro (Au^2I), ed un perioduro (Au^2I^3). Questi composti non hanno importanza per le arti.

ciò dalla combinazione del cianuro di potassio col protocianuro d'oro. Alla soluzione di questo doppio cianuro si aggiunge acido cloridrico, poi si evapora il miscuglio: durante questa operazione si svolge acido cianidrico; il residuo trattato con acqua dà una polvere gialla che è il protocianuro d'oro. Sostanza questa insipida, insolubile, che ora è amorfa, ora conformata in lamine esagonali, e che per l'azione del calore si risolve in cianogeno ed oro metallico. Gli acidi non lo alterano: gli alcali reagendo sovr'esso ne separano oro metallico e generano cianuri doppi (1). Soluzione di doppio cianuro di potassio e d'oro si ottiene puranche quando si discioglie l'oro fulminante nella soluzione di ferrocianuro di potassio; il ferro si precipita allo stato di ossido.

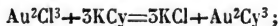
Le soluzioni di doppio cianuro d'oro e potassio si prestano convenientemente all'indoratura galvanica.

Si compone il protocianuro d'oro da

Oro	88,31
Cianogeno	11,69
	100,00

Sesquicianuro o Percianuro d'oro. $Au^2Cy^3=5431$.

§. **1216**. — Quando si versa soluzione di 10 parti di percloruro d'oro compiutamente neutro, in una soluzione concentrata e calda contenente 13 parti di cianuro di potassio, e si abbandona il miscuglio al raffreddamento, si ottiene entro il liquido un corpo cristallizzato in grandi tavole incolore affatto, le quali purificate per una nuova cristallizzazione, hanno la composizione segnata dalla formola KCy, Au^2Cy^3; il percianuro d'oro si forma qui per doppia decomposizione secondo l'equazione

$$Au^2Cl^3+3KCy=3KCl+Au^2Cy^3;$$

(1) Probabilmente sono di composizione corrispondente a quella del doppio cianuro KCy,Au^2Cy, i cianuri doppi che si conseguiscono facendo disciogliere l'oro fulminante nelle soluzioni dei cianuri di calcio, di magnesio, di bario ecc. Tutti possono servire alla elettrodoratura.

il sesquicianuro d'oro si unisce tosto formato col superstite cianuro di potassio.

I cristalli summenzionati sono assai solubili nell'acqua; se alla loro soluzione si aggiunge *acido idrofluosilicico*, se ne precipita la potassa: il liquido ritiene il percianuro d'oro.

Oro e Fosforo.

§. **1217.** — Si unisce facilmente per fusione l'oro col fosforo: il fosfuro d'oro è di colore giallo-pallido, ed è più fusibile che l'oro puro.

Quando una soluzione di cloruro d'oro è attraversata da una corrente di gas fosfuro d'idrogeno, in essa si forma un precipitato, che è d'oro metallico, e che in seguito prende fosforo in combinazione.

Sale di Fordos e Gelis. Iposolfito d'oro e di soda.

$$3(NaO,S^2O^2)+(Au^2O,S^2O^2)+4HO.$$

§. **1218.** — Questo sale, che generalmente si designa dal nome dei sig. Fordos e Gelis che lo prepararono pei primi, è la combinazione dell'iposolfito di protossido d'oro coll'iposolfito di soda, nella ragione di 1 eq. del primo e 3 eq. del secondo. Per prepararlo si uniscono due soluzioni concentrate: una di percloruro d'oro, l'altra d'iposolfito di soda. Alla soluzione si aggiunge alcool che ne precipita il sale. Questo si purifica per mezzo di ridissoluzione nell'acqua, e successiva precipitazione.

È questo un sale bianco, di sapore dolcigno, sommamente solubile nell'acqua, poco nell'alcool: cristallizza in aghi sottili. Il calore lo decompone e ne separa oro metallico. Scaldato all'aria si converte in un miscuglio di solfato di soda ed oro ridotto; trattato con acido nitrico si decompone con reazione vivissima, e depone oro metallico; l'acido solfidrico, e le soluzioni dei solfuri alcalini, ne precipitano l'oro in solfuro: i sali che riducono l'oro (protocloruro di stagno, solfato di protossido di ferro) e l'acido ossalico, non valgono a ridurre l'oro contenuto in questo sale.

Questo composto è impiegato nella fotografia affine di rendere permanenti le immagini generate dalla luce sulle lastre preparate. La soluzione che a tale uso si adopera, contiene 1 gr. di sale in 1 litro d'acqua distillata.

Leghe dell'oro.

§. **1219.** — L'oro si unisce in lega con pressochè tutti i metalli. Alcuni dei composti che ne risultano meritano che se ne faccia qui cenno speciale.

§. **1220.** *Oro e manganese.* — Si unisce l'oro col manganese per via di fusione, e forma con esso una massa di colore bigio-giallo, molto dura, alquanto cedevole al martello, che, inalterabile all'aria, si ossida quando viene portata a temperatura elevata: l'ossidazione non aggredisce che il manganese.

§. **1221.** *Oro e zinco.* — L'oro unito allo zinco diventa fragile: a produrre questo effetto basta una piccola proporzione di zinco: così l'oro perde già sensibilmente nella sua malleabilità quando soggiace per qualche tempo ai vapori di questo metallo.

Una lega d'oro 17 parti, e zinco 1 parte, è di colore giallo-verdognolo, e fragile. Parti eguali di zinco e d'oro danno una lega bianca, dura, e capace di bella pulitura. Si adoperò in questi ultimi tempi una lega d'oro e zinco per la fabbricazione dei gioielli, ad imitazione della lega d'oro ed argento. Pare che questa lega, bella in apparenza, si guasti col tempo, per una specie di liquazione, per la quale essa si sdoppia in leghe di titolo diverso.

§. **1222.** *Oro e ferro.* — Sembra che questi metalli si possano unire in lega in qualunque proporzione, e che l'oro non perda sensibilmente della sua malleabilità pel suo combinarsi col ferro. Una lega di 11 parti d'oro ed 1 parte di ferro potè laminarsi e coniarsi in monete. Egualmente si unisce l'oro coll'acciaio e col ferraccio. Perciò l'oro può servire di saldatura per l'acciaio e pel ferro (1).

§. **1223.** *Oro e niccolo.* — L'oro unito ad $^1/_{16}$ del suo peso di

(1) Secondo Berzelius la lega d'oro e ferro può prendere durezza per mezzo della tempra, e si acconcia alla fabbricazione di strumenti da taglio.

niccolo dà una lega gialla come l'ottone, e fragile. 59 d'oro ed 1 di niccolo danno una lega assai meno fragile; 129 d'oro ed 1 di niccolo costituiscono una lega malleabile.

§. **1224**. *Oro e cobalto*. — Le leghe formate dall'oro col cobalto, hanno proprietà che corrispondono a quelle delle leghe del paragrafo precedente.

§. **1225**. *Oro e stagno*. — Questi due metalli hanno tendenza assai grande a combinarsi. L'oro a cui si aggiunge stagno perde nella sua malleabilità, senza farsi tuttavia fragile; una lega di 12 parti d'oro ed 1 di stagno è ancora alquanto malleabile a freddo; ha colore bianco-giallognolo, frattura granosa fina, e si mostra fragile a caldo. Le leghe di stagno e d'oro soffrono ossidazione quando si scaldano in contatto dell'aria; lo stagno si ossida e si separa, non tuttavia in totalità.

La tendenza dell'oro ad unirsi collo stagno metallico si mostra quando si fa mescolanza di percloruro d'oro in soluzione concentrata, con soluzione di protocloruro di stagno; l'oro si precipita unito a stagno metallico. La lega che si ottiene fondendo questo precipitato non ha malleabilità.

Quando si fonde nitro, a cui siasi aggiunto l'oro *porpora di Cassius*, si conseguisce una lega d'oro e stagno; e ciò malgrado l'ossidabilità che questo secondo metallo dimostra quando si fonde in contatto con nitrato di potassa.

§. **1226**. *Oro e piombo*. — Questi due metalli si uniscono insieme con molta facilità: è un fatto singolare che il piombo, molle quale esso è e malleabile, anche unito in tenuissima proporzione all'oro $\frac{1}{1920}$, ne toglie interamente la malleabilità. Una lega di 12 parti d'oro ed 1 di piombo è gialla come l'oro, ma è fragile al pari del vetro. Ella è pertanto cosa a cui devono por mente i metallieri ed affinatori d'oro, d'evitare che a questo metallo si unisca anche una minima particella di piombo.

Le leghe di piombo ed oro scaldate all'aria sopra un corpo poroso (ceneri d'ossa ad esempio), perdono interamente il piombo, che, ossidato e fuso, viene assorbito.

§. **1227**. *Oro e bismuto*. — L'oro unito al bismuto diventa fragile; basta a ciò fare che il bismuto rappresenti $^{1}/_{1921}$ della lega. 12 parti d'oro ed 1 parte di bismuto, danno un composto di colore giallo-

pallido, e fragile. L'influenza del bismuto sull'oro si fa sentire anche allorquando si fondono questi due metalli in diversi recipienti, ma aperti, collocati a poca distanza l'uno dall'altro, in modo che l'oro si trovi esposto ai vapori di bismuto.

§. **1228.** *Oro e rame.* — L'oro si lega in qualsivoglia proporzione col rame. Le leghe che ne risultano hanno colore tanto più volgente al rosso del rame quanto più questo abbonda. L'oro unendosi al rame perde in malleabilità e duttilità, ma acquista in durezza. Una lega di 12 parti d'oro ed 1 di rame è più dura assai che l'oro puro. La lega più dura è quella di 7 parti d'oro ed 1 parte di rame. La densità delle leghe di questi due metalli è minore della media calcolata delle densità dei medesimi.

Tutte queste leghe sono più fusibili che l'oro, e la loro fusibilità cresce col crescere della proporzione del rame.

Chiamasi titolo delle leghe d'oro e rame il numero, che esprime quanto d'oro puro si contiene in 1000 parti delle medesime.

Le leghe d'oro e rame si adoprano nella fabbricazione delle monete, delle medaglie, dei monili e gioielli, degli arredi domestici ecc. Non mai per tali usi s'impiega l'oro puro, che troppo sarebbe molle, e tuttochè più facile a coniarsi e lavorarsi, sarebbe di poca durata, e non conserverebbe lungo tempo lo splendore metallico e le forme che l'arte v'impresse.

Le monete d'oro nel sistema decimale di monetazione si compongono di 900 d'oro e 100 di rame, sono cioè al titolo di $^{900}/_{1000}$: si tollerano $^{2}/_{1000}$ d'oro in più od in meno (1).

Le medaglie hanno titolo superiore, cioè $^{916}/_{1000}$, colla tolleranza di $^{2}/_{1000}$ in più od in meno.

Pei monili, gioielli ecc., si usano tre titoli, cioè quello di $^{750}/_{1000}$, colla tolleranza di $^{3}/_{1000}$ in più od in meno; quello di $^{840}/_{1000}$ e quello di $^{920}/_{1000}$, con tolleranze non fissate dalla legge.

(1) Le monete d'oro che si coniano in Inghilterra sono composte di 11 parti di oro ed 1 di rame; esse hanno perciò il titolo di 916,7|1000.

La lega dei gioielli usati in Inghilterra si compone di

Rame	10,1941
Argento	5,6997
Oro puro	38,8620
	54,7558

Per saldare gli oggetti d'oro si adopera per lo più una lega di 5 parti di oro ed 1 di rame, al titolo cioè di $^{833}/_{1000}$, a cui si dà il nome di *oro rosso*.

Le leghe d'oro e rame a titolo elevato si conservano inalterate all'aria, e non si offuscano: non così quelle che hanno basso titolo, cui la predominanza del rame rende facili all'ossidazione. Per ridonare bellezza a siffatte leghe alterate, basta lavarle con ammoniaca liquida, quindi con acqua; l'ammoniaca discioglie gli ossidi di rame.

Una lega d'oro povera può prendere l'aspetto di una lega di più alto titolo: per ciò si toglie dallo strato superficiale della lega una parte del rame, talchè vi venga a predominare l'oro. Quest'operazione che chiamasi *mettere a colore* l'oro, verrà descritta in altra occasione.

Le leghe di rame ed oro a basso titolo, trattate con acido nitrico, o solforico a caldo, cedono il rame all'acido reagente, e lasciano per residuo l'oro in forma di polvere nereggiante priva di splendore metallico, e che prende il colore dell'oro quando si frega tra corpi duri.

Nella composizione di queste leghe, a qualunque uso si destinino, s'impiega sempre rame quanto più è possibile puro, e specialmente esente da piombo; l'influenza di questo metallo sarebbe perniciosa, perciocchè darebbe fragilità alla lega.

§. **1229**. *Oro ed antimonio*. — Sono questi metalli facili ad unirsi per fusione: ne risulta una lega di colore pallido, e fragile; questa scaldata in contatto dell'aria a fusione, e tenuta per lungo tempo in tale stato, perde interamente l'antimonio e si riduce ad oro puro.

§. **1230**. *Oro ed arsenico*. — Per fusione si uniscono questi due metalli: le loro leghe sono sempre grandemente fragili. L'oro fuso in contatto con vapori arsenicali si converte in una lega, la quale contiene circa $\frac{1}{241}$ d'arsenico, che ha color grigio, ed è fragile. Basta $\frac{1}{900}$ di arsenico per togliere all'oro compiutamente la sua malleabilità.

§. **1231**. *Oro e mercurio*. — L'oro ha grandissima tendenza ad unirsi al mercurio; appena ne è tocco si colora in bianco. L'oro esposto ai vapori di mercurio s'imbianca istantaneamente. Una verga d'oro di spessezza anche ragguardevole, bagnata di mercurio, si fa bianca; il mercurio la penetra sollecitamente e la rende fragile.

Il mercurio discioglie una grande quantità d'oro senza perdere la

sua liquidità: l'amalgama è bianca; quando è satura d'oro prende una tinta giallognola come quella della cera, e diventa pastosa. Preparata a caldo e satura d'oro, essa cristallizza in prismi a 4 facce: dura alla temperatura ordinaria, si rammollisce quando si scalda moderatamente, e può allora comprimersi ed impastarsi colle mani.

L'amalgama liquida d'oro compressa entro una pelle di camoscio, abbandona la più gran parte del mercurio, che passa pei pori della pelle trascinando con sè piccolissima quantità d'oro, e lascia per residuo una massa soda, pastosa, bianca, formata di 2 parti incirca di mercurio ed 1 parte d'oro.

Sotto l'azione del calore le amalgame d'oro si decompongono, perdono il mercurio, e se la forza del riscaldamento è sufficiente danno per residuo l'oro puro.

Questi fatti ci danno la ragione dei procedimenti d'amalgamazione, coi quali si estrae l'oro dalle ceneri degli orafi, e da molti minerali auriferi, siccome vedremo a suo tempo.

Se si discioglie 1 parte d'oro in 8 parti di mercurio, e l'amalgama si sottopone alla distillazione, se ne ricava oro diviso in polvere sottile, quale l'adoprano i pittori, e che si conosce sotto il nome di *oro in conchiglia*, o *polvere d'oro* (*or en coquilles*).

Quando si abbia macchiato in bianco con mercurio un anello, un monile od altro arnese d'oro, si potrà ripristinare il colore dell'oro scaldando l'oggetto macchiato a calore bastevole per discacciare il mercurio. L'oro macchiato nel modo suddetto, non ripiglia il suo natural colore se il mercurio contiene piombo, o bismuto, od antimonio ecc.

Usasi un'amalgama d'oro nell'indoratura a fuoco. Si prepara questa ponendo in un crogiuolo di terra un peso determinato d'oro ridotto in lamine sottili, sia col martello, sia col laminatoio, scaldandovelo fino a dolce calore rosso, ed aggiungendovi 6 od 8 parti di mercurio per 1 parte d'oro. Si agita il miscuglio per breve tempo, poi si versa entro acqua fredda: l'amalgama raffreddata si comprime per esprimerne l'eccedente mercurio, ed il residuo si conserva per l'uso: quest'amalgama ha consistenza pastosa (1).

(1) È raro che a preparare quest'amalgama si adoperi oro puro, per lo più si ricorre a leghe d'oro e rame, o d'oro ed argento, o d'oro-rame ed argento ad un tempo.

§. **1232.** *Oro ed argento.* — Si possono ottenere leghe di questi due metalli in proporzioni variabilissime. La natura fornisce ben sovente l'oro nativo unito all'argento; le analisi di questi composti naturali hanno dimostrato che frequentemente i due metalli vi si trovano uniti in proporzioni definite (1).

Le leghe d'oro e d'argento hanno colore che, a norma del predominio del primo o del secondo dei due metalli, varia tra il giallo-pallido, il giallo-verdognolo, ed il bianco. Tutte sono più fusibili che l'oro, e tanto più fusibili quanto più in esse è dominante l'argento; esse sono più dure e più elastiche che l'oro e l'argento considerati separatamente. La loro densità non differisce sensibilmente dalla media densità calcolata dei due metalli.

Hanno queste leghe una tendenza manifesta a sdoppiarsi in leghe diverse, nelle quali variano le proporzioni dell'oro e dell'argento. Perchè tuttavia ciò avvenga, è mestieri che il raffreddamento proceda lentissimo.

Alcune di queste leghe sono impiegate, o lo furono, nella fabbricazione delle monete, e dei monili.

Gli orafi si servono spesso di una lega di 70 parti d'oro e 30 d'argento, la quale ha una tinta verdognola, e dicesi *oro verde.*

Gli antichi si servivano di una lega di 80 parti d'oro e 20 parti di argento, a cui davano il nome di *electrum.*

Una lega di 12 parti d'oro ed 1 parte d'argento è di colore giallo-pallido, ha apparenza simile a quella dell'ottone, è più dura e più sonora che l'oro puro.

3 parti d'oro ed 1 d'argento danno una lega di colore verde impiegata nell'arte dell'orafo: egualmente si adopera una lega di 5 parti d'oro e 2 d'argento.

14 parti d'oro e 10 parti d'argento danno una lega bianca, chiamata *oro bianco.*

Le leghe d'oro e d'argento nelle quali abbonda il secondo dei due metalli, trattate a caldo con acido nitrico, o con acido solforico, perdono interamente l'argento, e danno per residuo l'oro puro. Perchè questa separazione si effettui è mestieri che l'argento si trovi unito al

(1) Nell'oro nativo argentifero, si trovarono composizioni le quali si possono rappresentare dalle formole

$$AgAu^6—AgAu^8—AgAu^{12}—AgAu^{14}—AgAu^{18}—AgAu^{58}.$$

più ad $^1/_3$ del suo peso d'oro. Se maggiore è la proporzione dell'oro, l'argento imprigionato e protetto dal contatto dell'acido, non si discioglie per intero. Una lega di 3 parti d'argento ed una d'oro, ridotta a lamina sottile, e trattata con acido nitrico o solforico, lascia per residuo l'oro conservante ancora la sua forma. Se la lega è maggiormente ricca d'argento, il residuo che si ottiene, è oro diviso e di colore nerognolo, che tuttavia prende il suo naturale splendore, ed il colore giallo, quando si sottopone alla calcinazione.

§. **1233**. *Oro e platino.* — Si uniscono facilmente l'oro ed il platino in lega per via di fusione. Parti eguali dei due metalli danno un composto assai malleabile. 1 parte di platino con 14 parti d'oro danno una lega bianca volgente al giallo, assai malleabile ed elastica. Le leghe contenenti una forte proporzione di platino sono bianche, poco malleabili, e refrattarie.

La possibilità di saldare l'oro col platino, torna utile ai chimici quando vogliono riparare i guasti dei loro strumenti di platino, quali sono le cassole, i crogiuoli. Se non che gli strumenti così riparati non resistono ad alte temperature, per le quali l'oro penetra il platino formando una lega fusibile. Si rimendano tuttavia con buon successo mediante l'oro i vasi di platino che servono alla concentrazione dell'acido solforico nelle officine dei fabbricanti di prodotti chimici. Questi vasi resistono benissimo all'azione dell'acido solforico, purchè l'oro impiegato sia chimicamente puro.

§. **1234**. — Ad appendice a quanto dicemmo delle leghe dell'oro, faremo cenno di alcuni composti, nei quali l'oro è unito in lega con due o più metalli.

Per la saldatura degli oggetti d'oro e rame, a vece dell'oro rosso, di cui abbiamo detto al §. 1228, si usa spesso una lega assai fusibile, composta di 4 parti d'oro, 1 parte di rame, 1 parte d'argento.

Un'altra lega che serve al medesimo uso, e specialmente per le saldature dell'oro al titolo di $^{750}/_{1000}$, si compone

Lega d'oro a $^{750}/_{1000}$	666,66
Rame	166,66
Argento	166,68
	1000,00

Questa lega risulta composta da

Oro	499,99
Rame	333,33
Argento	166,68
	1000,00

Per ottenere questa lega si fonde in un crogiuolo l'oro a $^{750}/_{1000}$, quindi vi s'introduce il rame laminato sottilmente, poi l'argento: si dà un buon colpo di fuoco, e si cola la materia ancora ben calda in un canale (*lingotière*).

Questa lega avvivata con alquanto acido nitrico, si riduce in listerelle col laminatoio e tagliata in piccoli pezzi si serba all'uopo.

Le leghe contenenti molto argento unito a poco rame e piccola proporzione d'oro, prendono il nome di *dorato* (*doré* dei Francesi). Coteste leghe, quando l'oro non vi prende parte che per 200 o 300 millesimi, trattate con acido nitrico o solforico, cedono l'argento ed il rame; l'oro rimane inalterato, ora conservando la forma della lega, ora ridotto in polvere. Queste leghe hanno sempre un colore bianco, a meno che in esse abbondi il rame.

L'oro, il platino e l'argento si possono unire in proporzioni variabilissime. Quando in queste leghe predomina l'argento e scarseggia il platino, l'acido nitrico bollente ne toglie argento e platino ad un tempo, e lascia per residuo l'oro.

Nell'arte dell'orafo si adoperò una lega, imitante l'oro pallido di cui si fa uso in Inghilterra per la confezione dei gioielli, e composta d'oro, argento, platino e rame. Un anello di questa lega analizzato alla zecca di Parigi diede la seguente composizione:

Oro	665,00
Argento	170,50
Rame	127,00
Platino	37,50
	1000,00

Le proporzioni di questi metalli possono variarsi secondo i colori diversi che si desiderano.

FINE DEL SECONDO VOLUME.

TAVOLA

DELLE

MATERIE

PARTE SECONDA

METALLI E LORO COMBINAZIONI.

Pag.	linea	ERRORI	CORREZIONI
7	6	7,300	6,850
11	9	a temperatura non molto lontana	da +100° a +150°
41	28	quella	è quella
47	16	dal cloruro	del cloruro
53	20	+210	+270
213	22	623 eq..... 587 eq.	623, eq..... 387, eq.
226	19	+8HO	+7HO (+HO+SO²
240	4	$NaO,2SO^2$ ecc.	$2(NaO,2SO^2,HO)=2NaO,SO^3)+S$
242	8	Solfato di soda	Solfato di soda e solfuro di sodio
254	20 e 22	$BaO,2BoO^3$	$NaO,2BoO^3$
255	2	$BaO,2BoO^3+5HO$	$NaO,2BoO^3+5HO$
288	18	$(NaO,HO),(AzH^3,HO)$	(NaO,AzH^3,HO)
364	29	triplo	tripla
393	20	cloruro di magnesio	cloruro d'alluminio
432	12	M C	MnCl
460	17	3 ¹/	3 ¹/₂
462	2	13° secolo	XVI secolo
463	3	sott'ossido	sottossido e carbonato
466	23	usi domestici	uso di bevanda
479	33	formole al	formole dal
483	23	ZnO,SO^3+2C	ZnO,SO^3+C
506	29	Quest'acido	Acido nitrico
513	32	Stallattitica	Stalattitica
551	19	risulta da 5 eq. di ferro	risulta da 7 eq. di ferro
561	29	FeP^4	Fe^4Ph
575	32	$Fe^2O^3,2SO^2+$	$Fe^2O^3,2SO^3+$
577	7	561	571
609	14	un acido	un ossido
612	21	KO,SnO^2	$KO,SnO^2=1324$
664	35	stagno col	piombo, col
672	22	risulta in 100 parti da	risulta, in 100 parti, da
685	38	comprima col	prema col
710	26	$CuO;SO^3,5HO$	CuO,SO^3+5HO
722	36	il ferro tuttochè	il ferro, benchè
724	40	obici	obizzi
743	7	Per quest'esca	per questa esca
771	17	idratata	idratato
777	1	o terrose come	o terrose: come
801	11	inalterato	inalterata
829	19	cloro amiduro	cloramiduro
837	22	ossigeno; i quali	ossigeno, i quali
841	32	e 4 parti	e 44 parti
863	27	alcalini (potassio	alcalini (di potassio

Il cortese lettore è pregato di fare al vol. I le seguenti correzioni essenziali.

Pag.	linea	errori	correzioni
69	22	1251	1250
70	8	1613	806,5
70	11	1251	1250
70	13	2228	1228
70	20	368	369
70	23	236	240
70	23	346	348
70	24	406	406,6